

IAP20 Reg'd PCT/JP10 23 MAR 2006

## 明 細 書

## 情報記録媒体

## 技術分野

[0001] 本発明は、光学的もしくは電氣的に情報を記録し、消去し、書き換え、及び再生する情報記録媒体に関するものである。

## 背景技術

[0002] 発明者は、データファイル及び画像ファイルとして使える、大容量な書換型相変化情報記録媒体である、4. 7GB/DVD-RAM(以下、DVD-RAM)を開発した。また、2倍速対応及び3倍速対応のDVD-RAMは既に商品化されている。

[0003] DVD-RAMで実用化されている記録層の材料の一例は、Ge-Sn-Sb-Te(例えば、日本国特許公開特開2001-322357号公報参照)である。このGe-Sn-Sb-Teは、従来の高速結晶化材料、例えば、Ge-Sb-Te(例えば、日本国特許第2584741号公報参照)よりも結晶化速度が高い材料である。

[0004] 4. 7GBという大容量の情報記録媒体を実現するためには、i) 記録層の膜厚を薄くして熱容量を減らすこと、およびii) 記録層が吸収した熱がより速く膜厚方向に逃がされるようにすることが、記録層の設計において必要である。それにより、加熱された記録層が急冷されやすくなり、小さな記録マークを良好に記録できる(すなわち、非晶質相を形成しやすくすることとなり、媒体の高密度化が達成される。また、記録層の薄膜化に伴い、Ge-Sb-Teよりも結晶化速度の大きい材料が必要となり、Ge-Sn-Sb-Teが開発されるに至った。

[0005] Ge-Sn-Sb-Teは、 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ の二成分系にSnTeを添加した材料である。SnTeは、薄膜の形態であっても、室温にて結晶であるような、非常に結晶性の強い材料である。また、SnTeは、Te化物であり、且つ結晶構造がGeTeと同じ岩塩型構造であることから、GeTeの一部を置換するようにGeTeに添加されることとなる。したがって、Ge-Sn-Sb-Teは、繰り返し記録による相分離を生じることなく、高い結晶化速度を示すことができる。

[0006] 先にも述べたように、現在2倍速対応の媒体および3倍速対応の媒体が市販されて

いる。3倍速対応の媒体は、通常2倍速互換を有する。すなわち、3倍速対応の媒体は、2倍速でも3倍速でも記録、消去および書き換えが可能で、かついずれの速度を用いる場合にも信頼性が確保されている媒体を意味する。2倍速に対する3倍速の記録線速度の比は1.5倍であり、速度を2倍速から3倍速(またはその逆)に変えることは、媒体の回転数を変えることにより行われる。また、現在採用されている記録方式には、記録速度を一定とするCLV方式のほか、回転数を一定にして記録を行う方法(以下、この記録方法をCAV(constant angular velocity)方式とも呼ぶ)もある。このCAV方式を採用する場合、直径12cmのサイズのDVD-RAMにおいて、媒体の最外周の線速度は最内周の線速度の約2.4倍となる。

[0007] 近年の、データファイル用途の媒体においてデータ処理の高速化が要求され、また画像ファイル用途の媒体においては高速ダビングを実施できることが要求されている。これらの要求を考慮すると、DVD-RAMのさらなる高速化、即ち、より高速で記録が可能なDVD-RAMの開発は不可欠である。具体的には、16倍速対応のDVD-RAMを開発することが求められている。16倍速とは、ドライブのモータ回転数が例えば約11000回/分であるときの媒体最外周における線速度に相当する。記録方式がCAV方式であれば、最外周16倍速に対し、最内周の線速度は6倍速強となる。したがって、16倍速の媒体は、6倍速にても、16倍速にても、記録、消去、書き換えが可能で、信頼性も確保できるものであることを要する。

[0008] 従来用いられていた線速度の数倍に相当する16倍速に対応するためには、記録層材料の結晶化速度を飛躍的に向上させることが不可欠である。そこで、例えば、上記Ge-Sn-Sb-Te系材料において、SnTeの濃度を増やした材料、またはGe-Bi-Te系材料と称されるGeTeとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を混合した材料(例えば、日本国特許第2574325号公報参照)を、超高速結晶化材料として用いることが提案されている。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 相変化型の情報記録媒体においては、非晶質相(記録)と結晶相(消去)との間の可逆的相変化を使って、記録、消去、およびオーバーライト(書き換え)を行う。したがって、所定の線速度で記録を行うために、記録層の組成を変えて結晶化速度が調整さ

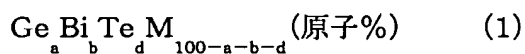
れる。線速度が速い場合は結晶化速度を速くし、線速度が遅い場合は結晶化速度を遅くする。一般に結晶化速度を速くすると消去しやすくなるが、記録マーク(非晶質相)の安定性が損なわれやすく、媒体の信頼性が低下する傾向にある。他方、結晶化速度を遅くすると記録しやすくなるが、非晶質相の安定性が高すぎて、消去しにくくなるという点で、やはり信頼性において課題が生じる。さらに、1つの媒体に情報を記録するとき線速度が一定の範囲内で変化する場合、高線速度と低線速度の両方において情報を記録でき且つ消去できるように、媒体を構成する必要がある。したがって、記録に用いられる線速度の範囲が広いほど、信頼性に関する課題は生じやすくなる。

[0010] 既に2倍速および3倍速の媒体で実用化されているGe-Sn-Sb-Te系材料を使用する場合、16倍速に対応する媒体を得るには、SnTeの濃度を高くする必要がある。その場合、SnTeがGeTeを置換するために、Geの濃度が低下する。その結果、記録層の光学的変化が小さくなり、信号品質が低下するという課題、および結晶化温度が下がって非晶質相の安定性が確保できないという課題が生じた。また、Ge-Bi-Te系材料は、16倍速に十分対応できるだけの結晶化速度を有するが、16倍速で記録した信号(即ち、16倍速にて形成した非晶質相)の安定性さえ確保できないという課題を有する。このように、Ge-Sn-Sb-Te系材料及びGe-Bi-Te系材料は、高線速度での記録に対応し、且つ広い線速度範囲での記録に対応した媒体を与えるには至っていない。

[0011] 本発明は、前記従来の課題を解決するもので、大きな結晶化速度と非晶質相の安定性を併せ持つ記録材料を提供する。さらにこの記録材料を適用することにより、記録波長に依らず、高線速度および広い線速度範囲において、高い消去性能と優れた記録保存性を有する情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の情報記録媒体は、可逆的相変化を生じ得る記録層を含む情報記録媒体であって、当該記録層がGe、Bi、Te及び元素Mを含み、下記の式(1):



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b及びd

は、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $82 \leq a + b + d < 100$ を満たす)

で示されるGe-Bi-Te-M系材料を含むことを特徴としている。

- [0013] ここで、「原子%」とは、式(1)が、「Ge」原子、「Bi」原子、「Te」原子及び「M」原子を合わせた数を基準(100%)として表された組成式であることを示している。以下の式においても「原子%」の表示は、同様の趣旨で使用されている。また、式(1)は、記録層に含まれる「Ge」原子、「Bi」原子、「Te」原子及び「M」原子のみをカウントして表したものである。したがって、記録層は、これらの原子以外の成分(例えば、酸素、水素、アルゴン、窒素および炭素等)を含むことがある。
- [0014] 本発明の情報記録媒体は、光を照射することによって、あるいは電気的エネルギーを印加することによって、情報を記録および再生する媒体である。本発明は、情報を繰り返し記録する媒体(いわゆる書換型の媒体)、および情報を1回だけ記録できる媒体(いわゆるライトワンス型の媒体)等の種々の記録可能な媒体に適用される。また、一般に、光の照射は、レーザ光(即ち、レーザビーム)を照射することにより実施され、電気的エネルギーの印加は記録層に電圧を印加することにより実施される。
- [0015] 本発明の情報記録媒体は、その記録層が、Ge、BiおよびTeに加えて、Al、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素(本明細書において、「M」で示される)を含む材料を含んで成ることを特徴とする。Al、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を上記所定の割合で含むことにより、Ge-Bi-Te系材料の結晶化温度を高くすることができ、安定な信号を形成することが可能となる。
- [0016] 上記式(1)で示されるGe-Bi-Te-M系材料において、各元素は、どのような化合物として存在しているかは問われない。このような式で材料を特定しているのは、薄膜に形成した層の組成を調べるに際し、化合物の組成を求めることは難しく、現実には、元素組成(即ち、各原子の割合)のみを求める場合が多いことによる。式(1)で表される材料において、GeはTeとともにGeTeとして存在し、BiはTeとともに $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ として存在し、MはTeとともに $\text{M}_2\text{Te}_3$ として存在していると考えられる。
- [0017] 本発明の情報記録媒体において、記録層に含まれるGe-Bi-Te-M系材料は、下記の式(3)：

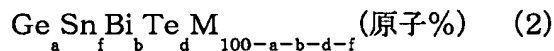
$$(\text{GeTe})_x \left[ (\text{M}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y} \right]_{100-x} \text{ (mol\%)} \quad (3)$$

(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、x及びyは、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ を満たす)

で示される材料であってよい。式(3)は、Ge-Bi-Te-M系材料が、GeTe、 $M_2Te_3$ および $Bi_2Te_3$ の混合物である場合に、3つの化合物の好ましい割合を表している。ここで、「mol%」とは、式(3)が、各化合物の総数を基準(100%)として表わされた組成式であることを示している。以下の式においても「mol%」の表示は、同様の趣旨で使用されている。

- [0018] 式(3)において、xおよびyは、記録再生に用いるレーザ光の波長等に応じて、適宜選択される。例えば、波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する媒体(例えば、DVD-RAM)の記録層に含まれる材料は、xおよびyが、 $80 \leq x \leq 91$ 、且つ $y \leq 0.5$ を満たすことが好ましい。波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録再生する媒体(例えば、Blu-ray Disc)の記録層に含まれる材料は、xおよびyが、 $85 \leq x \leq 98$ 、且つ $y \leq 0.8$ を満たすことが好ましい。

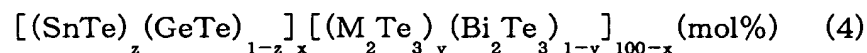
- [0019] 本発明の記録媒体において、記録層はさらにSnを含み、式(2)：



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b、d及びfは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $0 < f \leq 15$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ 、 $82 < a+b+d+f < 100$ を満たす)

で示されるGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含むものであってよい。式(2)において、各原子がどのような化合物して存在しているかは問われない。また、このような式で材料を特定しているのは、式(1)と同じ理由による。式(2)で示される材料において、SnはTeとともに、SnTeとして存在していると考えられる。SnTeは、薄膜の形態にて、結晶化温度が室温以下にあり、室温にて結晶である非常に結晶性の強い材料である。したがって、これを加えることにより、Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層の結晶化速度を微調整することが可能となる。

- [0020] 上記Ge-Sn-Bi-Te-M系材料は、下記の式(4)：



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、x、y及びzは、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を満たす)

で示されるものであってよい。式(4)は、Ge-Sn-Bi-Te-M系材料が、GeTe、SnTe、 $M_2Te_3$  および  $Bi_2Te_3$  の混合物である場合に、4つの化合物の好ましい割合を表している。

[0021] 式(4)においても、xは、記録再生に用いるレーザ光の波長等に応じて、適宜選択される。例えば、波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する媒体(例えば、DVD-RAM)の記録層に含まれる材料は、xが、 $80 \leq x \leq 91$ を満たすことが好ましい。波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録再生する媒体(例えば、Blu-ray Disc)の記録層に含まれる材料は、xが、 $85 \leq x \leq 98$ を満たすことが好ましい。

[0022] 本発明の情報記録媒体は、2つ以上の情報層を含み、情報層のうち少なくとも1つの情報層が上記の式(1)で示されるGe-Bi-Te-M系材料を含むものとして提供することができる。Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層は、Ge-Bi-Te-M系材料にSnが添加された、上記式(2)で示されるGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含むものであってよい。この情報記録媒体は、Ge-Bi-Te-M系材料またはGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層によって、高速で情報を記録できるものとなり、また、高い信頼性(具体的には記録保存性)を有する。

[0023] 本発明の情報記録媒体は、より具体的には、基板、第1の誘電体層、前記Ge-Bi-Te-M系材料またはGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層、第2の誘電体層、光吸収補正層および反射層を少なくとも含み、且つこれらの層がこの順に基板の上に形成されている媒体として提供される。この媒体は、光を照射して情報を記録再生するものである。本明細書において、「第1の誘電体層」とは、入射される光に対してより近い位置にある誘電体層をいい、「第2の誘電体層」とは、入射される光に対してより遠い位置にある誘電体層をいう。即ち、照射される光は、第1の誘電体層から、記録層を経由して、第2の誘電体層に到達する。このように、本明細書においては、情報記録媒体が、同じ機能を有する層を2以上含む場合、入射されるレーザ光から見て近い側にあるものから、順に「第1」「第2」「第3」・・・と称する。

- [0024] この情報記録媒体は、例えば、前記基板の側から、波長が650～670nmであるレーザー光または波長が395～415nmであるレーザー光を照射して記録および再生を実施する媒体である。また、この情報記録媒体において、第1の誘電体層の膜厚は100nm以上180nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層の膜厚は20nm以上60nm以下であることが好ましい。
- [0025] あるいは、本発明の情報記録媒体は、基板、反射層、第2の誘電体層、前記Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層、および第1の誘電体層を少なくとも含み、かつこれらの層がこの順に形成されている媒体として提供される。この媒体も、光を照射して情報を記録再生するものである。この媒体は、例えば、前記基板とは反対の側から、波長が395～415nmであるレーザー光または波長が650～670nmであるレーザー光を照射して記録および再生を実施する媒体である。また、この情報記録媒体において、前記第1の誘電体層の膜厚は10nm以上100nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層の膜厚は3nm以上50nm以下であることが好ましい。
- [0026] 本発明はまた、本発明の情報記録媒体を製造する方法として、上述したGe-Bi-Te-M系材料を含む記録層を、スパッタリング法で形成する工程を含む製造方法を提供する。スパッタリング法によれば、適宜スパッタリングターゲットの組成を調整することにより、所望の組成を有する記録層を形成できる。また、スパッタリングターゲットを、Ge、Bi、Te、MおよびSnを含むターゲットとすれば、Ge-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層を形成できる。
- [0027] 本発明はまた、本発明の情報記録媒体に情報を記録再生する装置として、記録層を含む情報記録媒体を回転させるスピンドルモータと、レーザー光を発する半導体レーザーを備えた光学ヘッドと、当該レーザー光を当該記録層上に集光させる対物レンズとを含む情報記録媒体の記録再生装置を提供する。本発明の情報記録媒体用の記録再生装置においては、例えば、10000回転／分で回転可能なスピンドルモータを使用しよく、それにより、直径12cmの媒体に16倍速で情報を記録することが可能となる。本発明の情報記録媒体の記録再生装置において、光学ヘッドは、波長が650～670nmであるレーザー光を発するものであつてよく、または波長が395～415nmであるレーザー光を発するものであつてよく、あるいは、両方の光学ヘッドを備えていてよ

い。

### 発明の効果

- [0028] 本発明の情報記録媒体によれば、例えばDVD-RAMへの情報の記録を、16倍速から6倍速に及ぶ高く且つ広い線速度範囲から選択される速度にて実施する場合でも、高い消去性能と優れた記録保存性を達成することができる。また、本発明によれば、媒体の記録密度および容量、ならびに記録波長によらず、高い線速度でも消去性能が高く、且つ低い線速度で記録した信号の記録保存性に優れた、大容量で高速記録可能な情報記録媒体を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0029] [図1]本発明の情報記録媒体の一例を示す部分断面図  
[図2]本発明の情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図  
[図3]本発明の情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図  
[図4]本発明の情報記録媒体のさらに別の例を示す部分断面図とそれを使用するシステムの一部を示す模式図  
[図5]本発明の情報記録媒体の製造方法において用いられるスパッタリング(成膜)装置の一例を示す概略図  
[図6]本発明の情報記録媒体の記録再生装置の一例を示す模式図

### 符号の説明

- [0030] 50, 100, 200, 300, 400 情報記録媒体  
35, 101, 208, 315, 401 基板  
102, 202, 302 第1の誘電体層  
106, 206, 305 第2の誘電体層  
307 第3の誘電体層  
309 第4の誘電体層  
313 第5の誘電体層  
103, 203, 303 第1の界面層  
105, 205, 310 第2の界面層  
312 第3の界面層



104, 204, 403 記録層  
304 第1の記録層  
311 第2の記録層  
107 光吸収補正層  
108, 207 反射層  
306 第1の反射層  
314 第2の反射層  
109 接着層  
110 ダミー基板  
308 中間層  
201, 301 カバー層  
317 第1の情報層  
316 第2の情報層  
111, 209, 318 レーザ光  
402 下部電極  
404 上部電極  
405 パルス発生部  
406 抵抗測定器  
407, 408 スイッチ  
409 印加部  
410 判定部  
411 電氣的書き込み／読み出し装置  
52, 111, 209, 318 レーザ光  
32 排気口  
33 スパッタガス導入口  
34 基板ホルダー(陽極)  
36 スパッタリングターゲット(陰極)  
37 ターゲット電極

38 電源

39 スパッタ室

51 スピンドルモータ

53 半導体レーザ

54 光学ヘッド

55 対物レンズ

### 発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。以下の実施の形態は例示的なものであり、本発明は以下の実施の形態に限定されない。

[0032] (実施の形態1)

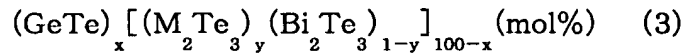
本発明の実施の形態1として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体の一例を説明する。図1に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

[0033] 図1に示す情報記録媒体100は、基板101の一方の表面に、第1の誘電体層102が形成され、第1の誘電体層102の表面に第1の界面層103が形成され、第1の界面層103の表面に記録層104が形成され、記録層104の表面に第2の界面層105が形成され、第2の界面層105の表面に第2の誘電体層106が形成され、第2の誘電体層106の表面に光吸収補正層107が形成され、光吸収補正層107の表面に反射層108が形成され、ダミー基板110が接着層109により貼り合わされた構成を有する。

[0034] この構成の情報記録媒体は、波長660nm付近の赤色域のレーザ光で情報を記録再生する、DVD-RAMとして使用できる。この構成の情報記録媒体100には、基板101側からレーザ光111が入射し、それにより情報の記録及び再生が実施される。

[0035] 本発明の情報記録媒体は、記録層を特定の材料を含む層とする点に特徴を有する。そこで、まず、記録層104について説明する。

[0036] 記録層104は、可逆的相変化を生じ、Ge、Bi、Te及び元素Mを含み、下記の式(3)：



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、x及びyは、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ を満たす)

で表される組成の材料を含むことが好ましい。GeTeと、 $\text{M}_2\text{Te}_3$ と、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ とを含むことにより、結晶化速度が大きく、且つ非晶質相の安定性にも優れた記録層を得ることができる。

[0037] GeTeは、大きな光学的变化を有する材料で、これを80mol%以上含むことにより、光学的变化の大きな記録層を得ることができる。光学的变化が大きいほど、記録信号の検出される振幅が大きくなる。光学的变化とは、結晶相における複素屈折率( $nc - ikc$ )と非晶質相における複素屈折率( $na - ika$ )の差、 $\Delta n$ 、及び $\Delta k$ を指す。ここで、 $nc$ は、結晶相での屈折率、 $kc$ は、結晶相での消衰係数、 $na$ は、非晶質相での屈折率、 $ka$ は、非晶質相での消衰係数、 $\Delta n = nc - na$ 、 $\Delta k = kc - ka$ である。 $nc$ 、 $kc$ 、 $na$ 及び $ka$ は光の波長に依存し、波長が短くなるほど特に $\Delta k$ が小さくなる。本発明の情報記録媒体においては、記録層に光学的变化の大きいGeTeを多く含ませることにより、DVD-RAMの記録に用いられる記録波長660nmのレーザ光、及びBlu-ray Discの記録に用いられる、より短い波長である405nmのレーザ光で情報を記録した場合に、良好な信号品質が得られる。ただし、GeTeのみで記録層を形成すると、結晶化速度が低下し、繰り返し記録性能も低下するため、その割合は100mol%未満であることを要し、好ましくは98mol%以下である。

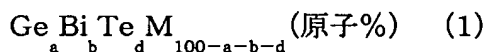
[0038] 例えば、MがInで、 $x=89$ 、 $y=0.1$ である組成の材料、即ち、 $(\text{GeTe})_{89} [(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.1} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$  (mol%)で表される組成の材料は、405nmの波長において、 $nc=1.8$ 、 $na=3.0$ 、 $kc=3.3$ 、 $ka=2.4$ であり、 $\Delta n=-1.2$ 、 $\Delta k=0.9$ である。また、MがInであり、 $x=96$ 、 $y=0.1$ である組成の材料、即ち、 $(\text{GeTe})_{96} [(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.1} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_4$  (mol%)で表される組成の材料は、405nmの波長において、 $nc=1.9$ 、 $na=3.1$ 、 $kc=3.6$ 、 $ka=2.3$ であり、 $\Delta n=-1.2$ 、 $\Delta k=1.3$ である。ここに示すように、xの値が大きいほど、即ち、GeTeの割合が多いほど、 $\Delta k$ は大きくなり、より大きな光学変化が得られる。

[0039]  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は、薄膜の結晶化温度が室温以下にあり、室温において結晶である非常に

結晶性の強い材料である。GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系は、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系同様、化学量論組成の化合物が存在し、相分離を生じない安定な化合物系である。また、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>膜の結晶化温度が約150℃であることと比較しても、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系は、GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系よりも結晶化しやすい材料であるといえる。

- [0040] M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は、Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、およびIn<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のうち少なくとも1つであることが好ましい。M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>と価数が同じTe化物であり、融点も高い。M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系に添加されて、系の結晶化温度を高くする機能を奏する。M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>と価数が同じであるため、M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を添加した材料は、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料におけるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の一部を置換した形態とみなし得る。したがって、M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>をGeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料に添加することにより、繰り返し記録による相分離を生じさせることなく結晶化温度を高めることができる。また、M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>はGeTeの濃度を変えることなく添加できるので、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料の光学的変化は大きいままである。M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を用いて結晶化温度を高めることにより、GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料では得られなかった、非晶質相の安定性を得ることができる。具体的には、例えば80℃の高温条件下に、信号を記録した情報記録媒体を放置しても、信号劣化を生じることがない。但し、M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の添加量が大きすぎると、GeTe-M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系の結晶化速度が低下するので、xの値に対して最適化することが好ましい。そのため、上記式において、yは0.9以下に設定されている。また、M<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>は、極めて少ない量で添加されても、結晶化温度を高くし、例えば、yは0.03程度であってもよい。

- [0041] 上記式(3)で示される材料は、下記式(1)で表してもよい。



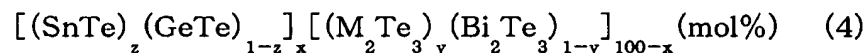
(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b及びdは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ を満たす)

- [0042] 例えば、MがInで、 $x=80$ 、 $y=0.5$ であれば、 $\text{Ge}_{30.8} \text{Bi}_{7.7} \text{Te}_{53.8} \text{In}_{7.7}$  (原子%)と表すこともできる。なお、結晶化速度を変化させずに、結晶化温度をさらに高くするためにはGeおよびBiを増やし、その分Teを減らしてもよい。その場合は、得られる材料は、上記式(1)で表すことができても、上記式(3)で表すことはできない。式(1)は、そのような材料をも含むことができるよう、a、b、dの範囲を決定している。Geの割合が

大きすぎると、融点が高くなり、記録に要するレーザパワーが大きくなるので、Geは60原子%以下(即ち、 $a \leq 60$ )であることが好ましい。

- [0043] 上記式(3)において、 $x$ および $y$ は、媒体をDVD-RAM(記録波長660nm付近)として使用する場合、 $80 \leq x \leq 91$ を満たすことが好ましく、 $x$ がこの範囲内にあるとき $y$ は0.5以下であることが好ましい。また、媒体をBlu-ray Disc(波長405nm付近)として使用する場合、DVD-RAMとして使用する場合よりも、GeTeをより多くして、材料の光学的変化を大きくすることが好ましい。Blu-ray Discの記録層の材料において、具体的に、 $x$ は $85 \leq x \leq 98$ を満たすことが好ましい。 $x$ がこの範囲内にあるとき、 $y$ は0.8以下であることが好ましい。結晶化温度は、 $x=89$ 、 $y=0$ ( $M_2Te_3$ を加えない)の場合、170℃であり、これに対し、 $M_2Te_3$ として $In_2Te_3$ を加え、 $y=0.1$ とした場合、180℃となり、 $y=0.2$ とした場合、190℃となる。同様に、 $M_2Te_3$ として $Ga_2Te_3$ を加え、 $y=0.1$ とした場合、結晶化温度は180℃となり、 $y=0.2$ とした場合、結晶化温度は190℃となる。

- [0044] また、記録層104はさらにSnを含んでもよく、その場合、記録層104は、下記の式(4)で示される材料を含むことが好ましい。



(式中、 $M$ はAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を満たす)

- [0045] SnTeと、GeTeと、 $M_2Te_3$ と、 $Bi_2Te_3$ とを含むことにより、結晶化速度が大きく、且つ非晶質相の安定性にも優れた記録層を得ることができる。SnTeは、薄膜の結晶化温度が室温以下にあり、室温において結晶である非常に結晶性の強い材料である。また、SnTeは、GeTeと価数及び結晶構造が同じTe化物であり、融点も高い。SnTeは、上記式(3)において $y$ の値を変えて $M_2Te_3$ で $Bi_2Te_3$ の一部置換した系において、所定の線速度に合わせて所望の結晶化速度を得るために、結晶化速度を微調整する機能を奏する。SnTeはGeTeと価数および結晶構造が同じであるため、SnTeを添加した材料は、 $GeTe-M_2Te_3-Bi_2Te_3$ 系材料におけるGeTeの一部を置換した形態とみなし得る。したがって、SnTeを添加しても、繰り返し記録による相分離が生じることはない。SnTeは、添加しすぎるとGeTeの濃度を低下させて、材料の光学

的变化を小さくするため、GeTeとの置換量 $z$ は0.3以下であることが好ましい。SnTeを含む場合、 $M_2Te_3$ を多く添加してもよい。したがって、例えば、上記例示したDVD-RAMまたはBlu-ray Discの記録層にGeTe-SnTe- $M_2Te_3$ - $Bi_2Te_3$ 系材料を用いる場合、 $x$ の値は上記範囲内にあることが好ましいが、 $y$ の好ましい範囲は特に限定されない。

[0046] 記録層104の膜厚は、5nm～12nmであることが好ましく、より好ましくは6nm～9nmである。記録層が薄いと光学設計上、記録層104が結晶質相であるときの情報記録媒体100の光反射率 $R_c$ が下がって、記録層104が非晶質相であるときの情報記録媒体100の光反射率 $R_a$ が高くなり、反射率比が小さくなる。また、厚いと、熱容量が大きくなり、記録感度が悪化する。

[0047] 次に記録層以外の要素について説明する。基板101は、円盤状で、透明且つ表面の平滑な板である。基板を構成する材料としては、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィンもしくはポリメチルメタクリレート(PMMA)のような樹脂、又はガラスを挙げることができる。成形性、価格、及び機械強度を考慮すると、ポリカーボネートが好ましく使用される。図示した形態において、厚さ約0.6mm、直径120mmの基板101が好ましく用いられる。基板101の誘電体層及び記録層等を形成する側の表面には、レーザ光を導くための案内溝が形成されていてよい。案内溝を基板に形成した場合、本明細書においては、レーザ光111に近い側にある面を便宜的に「グルーブ面」と呼び、レーザ光から遠い側にある面を便宜的に「ランド面」と呼ぶ。たとえば、DVD-RAMとして使用する場合、グルーブ面とランド面の段差は、40nm～60nmであることが好ましい。DVD-RAMでは、グルーブーランド間の距離(グルーブ面中心からランド面の中心まで)は、約0.615 $\mu$ mである。DVD-RAMの場合、記録は、グルーブ面とランド面の両方において実施される(即ち、DVD-RAMにおいては、ランドーグルーブ記録方式が採用される)。

[0048] 第1の誘電体層102及び第2の誘電体層106は、光学距離を調節して記録層の光吸収効率を高め、結晶相の反射率と非晶質相の反射率との差を大きくして信号振幅を大きくする機能を有する。また、記録層を水分等から保護する機能も兼ね備える。第1及び第2の誘電体層102及び106は、酸化物、硫化物、セレン化物、窒化物、炭

化物および弗化物から選択される1つの材料または複数の材料の混合物を用いて形成してよい。

[0049] より具体的には、酸化物として、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、および $\text{ZrO}_2$ 等を挙げることができる。硫化物は、例えば $\text{ZnS}$ 等であり、セレン化物は例えば $\text{ZnSe}$ 等である。窒化物として、例えば、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Cr-N}$ 、 $\text{Ge-N}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TiN}$ 、および $\text{VN}$ 、 $\text{ZrN}$ 等を挙げることができる。炭化物として、例えば、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{CaC}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、および $\text{ZrC}$ 等を挙げることができる。弗化物として、例えば、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{HoF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、および $\text{YbF}_3$ 等を挙げることができる。これらの化合物の混合物として、例えば $\text{ZnS-SiO}_2$ 、 $\text{ZnS-SiO}_2\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-SiC}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、および $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ 等が挙げられる。

[0050] これらの材料のうち、 $\text{ZnS-SiO}_2$ は非晶質で、熱伝導性が低く、高い透明性及び高い屈折率を有し、また、膜形成時の成膜速度が大きく、機械特性及び耐湿性にも優れていることから、好ましく用いられる。 $\text{ZnS-SiO}_2$ は、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$ (mol%)の組成を有することがより好ましい。また、誘電体層は、 $\text{Zn}$ および/または $\text{S}$ を含まない材料で形成してよい。その場合、誘電体層を構成する好ましい材料は、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$

、 $\text{HfO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{LaF}_3$ 、 $\text{SnO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{LaF}_3$ 、および $\text{HfO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{LaF}_3$ である。これらの材料は、透明で、高い屈折率を有し、熱伝導性が低く、機械特性および耐湿性にも優れている。また、誘電体層には記録層に含まれるMの酸化物、即ち、 $\text{M}_2\text{O}_3$ が含まれるようにしてよい。

[0051] 第1の誘電体層102及び第2の誘電体層106は、各々の光路長(即ち、誘電体層の屈折率 $n$ と誘電体層の膜厚 $d$ との積 $nd$ )を変えることにより、結晶相の記録層104の光吸収率 $A_c(\%)$ と非晶質相の記録層104の光吸収率 $A_a(\%)$ 、記録層104が結晶相であるときの情報記録媒体100の光反射率 $R_c(\%)$ と記録層104が非晶質相であるときの情報記録媒体100の光反射率 $R_a(\%)$ 、記録層104が結晶相である部分と非晶質相である部分の情報記録媒体100の光の位相差 $\Delta\phi$ を調整する機能を有する。記録マークの再生信号振幅を大きくして、信号品質を上げるためには、反射率差 $(|R_c - R_a|)$ 又は反射率比 $(R_c/R_a)$ が大きいことが望ましい。また、記録層104がレーザ光を吸収するように、 $A_c$ 及び $A_a$ も大きいことが望ましい。これらの条件を同時に満足するように第1の誘電体層102及び第2の誘電体層106の光路長を決定する。それらの条件を満足する光路長は、例えばマトリクス法(例えば久保田広著「波動光学」岩波新書、1971年、第3章を参照)に基づく計算によって正確に決定することができる。

[0052] 誘電体層の屈折率を $n$ 、膜厚を $d(\text{nm})$ 、レーザ光111の波長を $\lambda(\text{nm})$ とした場合、光路長 $nd$ は、 $nd = a\lambda$ で表される。ここで、 $a$ は正の数とする。情報記録媒体100の記録マークの再生信号振幅を大きくして信号品質を向上させるには、例えば、媒体をDVD-RAMとして使用する場合、 $15\% \leq R_c$ 且つ $R_a \leq 2\%$ であることが好ましい。また、書き換えによるマーク歪みを無くす又は小さくするには、 $1.1 \leq A_c/A_a$ であることが好ましい。これらの好ましい条件が同時に満たされるように第1の誘電体層102及び第2の誘電体層106の光路長( $a\lambda$ )を、マトリクス法に基づく計算により正確に求め、 $\lambda$ および $n$ から、好ましい膜厚 $d$ を求めることができる。実施の形態1の媒体において、屈折率が1.8~2.5である誘電体材料を使用する場合、第1の誘電体層102の厚さ( $d_1$ )は100nm~180nmの範囲内にあることが好ましく、130nm~150nmの範囲内にあることがより好ましい。また、第2の誘電体層106の厚さ( $d_2$ )は20nm



～60nmの範囲内にあることが好ましく、30nm～50nmの範囲内にあることがより好ましい。

[0053] 第1の界面層103及び第2の界面層105は、第1の誘電体層102と記録層104との間、及び第2の誘電体層106と記録層104との間で、繰り返し記録により生じる物質移動を防止するために設けられる。ここで物質移動とは、第1および第2の誘電体層102及び106を例えば $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)で形成した場合に、レーザ光111を記録層104に照射して繰り返し書き換えている間に、誘電体層中のZnおよび／またはSが記録層104に拡散していく現象をいう。したがって、第1および第2界面層103および105が、Znおよび／またはSを含む材料で形成されることは好ましくなく、2つの界面層は、ZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成することがより好ましい。また、界面層は、記録層104との密着性に優れ、記録層104にレーザ光111を照射した際に、溶けない又は分解しない、耐熱性の高い材料で形成されることが好ましい。具体的には、界面層は、酸化物、窒化物、炭化物及び弗化物から選択される1つの材料、または複数の材料の混合物を用いて形成される。

[0054] より具体的には、酸化物として、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、および $\text{ZrO}_2$ 等を挙げることができる。窒化物として、例えば、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Ge-N}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $\text{Si-N}$ 、 $\text{Ti-N}$ 、 $\text{VN}$ 、および $\text{ZrN}$ 等を挙げることができる。炭化物として、例えば、 $\text{C}$ 、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{CaC}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{HfC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{VC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}$ 、および $\text{ZrC}$ 等を挙げることができる。弗化物として、例えば、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{HoF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、および $\text{YbF}_3$ 等を挙げることができる。混合物として、例えば、 $\text{ZrO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{SiC}$ 、 $\text{Ge-Cr-N}$ 、および $\text{Si-Cr-N}$ 等を挙げることができる。

- [0055] 第1の界面層103及び第2の界面層105の厚さはともに、1nm～10nmであることが好ましく、2nm～7nmであることがより好ましい。界面層が厚いと、基板101の表面に形成された第1の誘電体層102から反射層108までの積層体の光反射率及び光吸収率に変化して、記録消去性能に影響を与える。
- [0056] 第1の誘電体層102及び／または第2の誘電体層106がZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成される場合には、第1の界面層103及び／または第2の界面層105は設けなくてもよい。界面層を設けないことにより、媒体のコストを下げることができ、また、膜の形成工程を減らすことができるので生産性が向上する。
- [0057] 光吸収補正層107は、記録層104が結晶状態であるときの光吸収率 $A_c$ と非晶質状態であるときの光吸収率 $A_a$ の比 $A_c/A_a$ を調整し、書き換え時にマーク形状が歪まないようにする働きがある。光吸収補正層107は、屈折率が高く、且つ適度に光を吸収する材料で形成されることが好ましい。例えば、屈折率 $n$ が3以上6以下、消衰係数 $k$ が1以上4以下である材料を用いて、光吸収補正層107を形成できる。具体的には、Ge-CrおよびGe-Mo等の非晶質のGe合金、Si-Cr、Si-MoおよびSi-W等の非晶質のSi合金、SnTe及びPbTe等のTe化物、ならびにTi、Hf、Nb、Ta、Cr、Mo、およびW等の結晶性の金属、半金属及び半導体材料から選択される材料を使用することが好ましい。光吸収補正層107の膜厚は、20nm～50nmであることが好ましい。
- [0058] 反射層108は、光学的には記録層104に吸収される光量を増大させ、熱的には記録層104で生じた熱を速やかに拡散させて記録層104を急冷し、非晶質化し易くする機能を有する。さらに、反射層108は、第1の誘電体層102から光吸収補正層107までを含む多層膜を使用環境から保護する機能も有する。反射層108の材料は、熱伝導率が大きく、且つ使用するレーザ光の波長における光吸収が小さいものであることが好ましい。具体的には、反射層108は、例えば、Al、Au、Ag、およびCuの中から選択される少なくとも1つを含む材料、またはそれらの合金を用いて形成される。
- [0059] 反射層108の耐湿性を向上させる目的ならびに／あるいは熱伝導率または光学特性(例えば、光反射率、光吸収率または光透過率)を調整する目的で、上記Al、Au、Ag、およびCuから選択される1つまたは複数の元素に、他の1つまたは複数の元

素を添加した材料を使用してよい。具体的には、Mg、Ca、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Zn、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Te、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、およびDyから選択される少なくとも1つの元素を添加してよい。この際、添加濃度は3原子%以下であることが好ましい。上記の元素の1つまたは複数が添加された材料は、たとえば、Al-Cr、Al-Ti、Al-Ni、Au-Cr、Ag-Pd、Ag-Pd-Cu、Ag-Pd-Ti、Ag-Nd、Ag-Nd-Au、Ag-Nd-Pd、Ag-In、Ag-In-Sn、Ag-In-Ga、Ag-In-Cu、Ag-Ga、Ag-Ga-Cu、Ag-Ga-Sn、Ag-Cu、Ag-Cu-Ni、Ag-Cu-Ca、Ag-Cu-Gd、およびAg-Zn-Al等の合金材料である。これらの材料は何れも耐食性に優れ且つ急冷機能を有する優れた材料である。同様の目的は、反射層108を2以上の層で形成することによっても達成され得る。反射層108の厚さは、使用する媒体に情報を記録するときの線速度や記録層104の組成に合わせて調整し、40nm～300nmの範囲内にあることが好ましい。40nmより薄いと、記録層の熱が拡散しにくくなり、したがって記録層が非晶質化しにくくなり、300nmより厚いと、記録層の熱が拡散しすぎて、記録感度が低下する。

[0060] 図示した情報記録媒体100において、接着層109は、ダミー基板110を反射層108に接着するために設けられる。接着層109は、耐熱性及び接着性の高い材料、例えば、紫外線硬化性樹脂等の接着樹脂を用いて形成してよい。具体的には、アクリル樹脂を主成分とする材料またはエポキシ樹脂を主成分とする材料で、接着層109を形成してよい。また、必要に応じて、接着層109を形成する前に、紫外線硬化性樹脂より成る、厚さ1  $\mu$ m～20  $\mu$ mの保護層を反射層108の表面に設けてもよい。接着層109の厚さは好ましくは15  $\mu$ m～40  $\mu$ mであり、より好ましくは20  $\mu$ m～35  $\mu$ mである。

[0061] ダミー基板110は、情報記録媒体100の機械的強度を高めるとともに、第1の誘電体層102から反射層108までの積層体を保護する。ダミー基板110の好ましい材料は、基板101の好ましい材料と同じである。ダミー基板110を貼り合わせた情報記録媒体100において、機械的な反り、および歪み等が発生しないように、ダミー基板110と基板101は、実質的に同一材料で形成され、同じ厚さを有することが好ましい。

- [0062] 実施の形態1の情報記録媒体100は、1つの記録層を有する片面構造ディスクである。本発明の情報記録媒体は、2つの記録層を有してよい。例えば、実施の形態1において反射層108まで積層したものを、反射層108同士を対向させて、接着層109を介して貼り合わせることによって、両面構造の情報記録媒体が得られる。この場合、2つの積層体の貼り合わせは、接着層109を遅効性樹脂で形成し、圧力と熱の作用を利用して実施する。反射層108の上に保護層を設ける場合には、保護層まで形成した積層体を、保護層同士を対向させて貼り合わせることにより、両面構造の情報記録媒体を得る。
- [0063] 続いて、実施の形態1の情報記録媒体100を製造する方法を説明する。情報記録媒体100は、案内溝(グルーブ面とランド面)が形成された基板101を成膜装置に配置し、基板101の案内溝が形成された表面に、第1の誘電体層102を成膜する工程(工程a)、第1の界面層103を成膜する工程(工程b)、記録層104を成膜する工程(工程c)、第2の界面層105を成膜する工程(工程d)、第2の誘電体層106を成膜する工程(工程e)、光吸収補正層107を成膜する工程(工程f)および反射層108を成膜する工程(工程g)を順次実施し、さらに、反射層108の表面に接着層109を形成する工程、およびダミー基板110を貼り合わせる工程を実施することにより、製造される。以下の説明を含む本明細書において、各層に関して、「表面」というときは、特に断りのない限り、各層が形成されたときの露出している表面(厚さ方向に垂直な表面)を指すものとする。
- [0064] 最初に、基板101の案内溝が形成された面に、第1の誘電体層102を成膜する工程aを実施する。工程aはスパッタリングにより実施される。図5にスパッタリングを実施するための装置の一例を示す。図5に示す装置は、二極グロー放電型スパッタリング装置の一例である。スパッタ室39内は高真空に維持される。真空状態は、排気口32に接続された真空ポンプ(図示せず)により維持される。スパッタガス導入口33からは、一定流量のスパッタガス(例えばArガス等)が導入される。基板35は基板ホルダー(陽極)34に取り付けられ、スパッタリングターゲット(陰極)36はターゲット電極37に固定され、電極37は電源38に接続されている。両極間に高電圧を加えることにより、グロー放電が発生し、例えばAr正イオンを加速してスパッタリングターゲット36に衝

突させ、ターゲットから粒子を放出させる。放出された粒子は基板35上に堆積し薄膜が形成される。陰極へ印加する電源の種類によって直流型と高周波型に分けられる。実施の形態1の媒体を製造する場合には、基板35として、基板101が取り付けられる。この装置は、誘電体層だけでなく、記録層を含む他の層を形成するために用いることができ、また、後述する他の形態の媒体を製造するためにも用いることができる。

[0065] 誘電体層を形成する際のスパッタリングは、高周波電源を用いて、希ガス雰囲気中、または酸素ガスおよび／または窒素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気中で実施してよい。可能であれば直流電源を用いてもよい。希ガスは、Arガス、Krガス、およびXeガスのいずれでもよい。工程aで使用されるスパッタリングターゲットとしては、酸化物、硫化物、セレン化物、窒化物、炭化物、及び弗化物から選択される1つの材料、または複数の材料の混合物から成るものを用いることができる。スパッタリングターゲットの材料および組成は、所望の組成の第1の誘電体層102を形成できるように決定される。成膜装置によっては、スパッタリングターゲットの組成と形成される誘電体層の組成が一致しない場合もあるので、その場合は適宜スパッタリングターゲットの組成を調整する。また、酸化物を含む誘電体層を形成する際には、スパッタリング中に酸素が欠損する場合があるので、酸素欠損を抑えたスパッタリングターゲットを用いてよく、あるいは、5体積%以下の少量の酸素ガスを希ガスに混合した雰囲気中でスパッタリングを実施してよい。

[0066] 例えば、第1の誘電体層102として $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)から成る層を形成する場合、工程aにおいて、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)から成る、スパッタリングターゲットを使用し、3体積%の酸素ガスをArガスに混合した雰囲気中でスパッタリングを実施してよい。

[0067] 次に、工程bを実施して、第1の誘電体層102の表面に、第1の界面層103を成膜する。工程bもまた、スパッタリングにより実施される。スパッタリングは、高周波電源を用いて、希ガス雰囲気中、または酸素ガスおよび／または窒素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気中で実施してよい。可能であれば直流電源を用いてもよい。希ガスは、Arガス、Krガス、およびXeガスのいずれでもよい。工程bで使用されるスパッタリングターゲットとしては、酸化物、硫化物、セレン化物、窒化物、炭化物、及び弗化物から選

択される1つの材料、または複数の材料の混合物から成るものを用いることができる。スパッタリングターゲットの材料および組成は、所定の組成の第1の界面層103を形成できるように決定する。成膜装置によっては、スパッタリングターゲットの組成と形成される界面層の組成が一致しない場合もあるので、その場合は適宜スパッタリングターゲットの組成を調整する。また、酸化物を含む界面層を形成する際には、スパッタリング中に酸素が欠損する場合があるので、酸素欠損を抑えたスパッタリングターゲットを用いてよく、あるいは、5%以下の少量の酸素ガスを希ガスに混合した雰囲気中でスパッタリングを実施してよい。また、金属、半金属及び半導体材料のターゲットを用いて、10%以上の多めの酸素ガスおよび／または窒素ガスを希ガスに混合した雰囲気中で、反応性スパッタリングにより酸化物を含む界面層を形成してもよい。

[0068] 例えば、第1の界面層103としてGe-Cr-Nから成る層を形成する場合、工程bにおいて、Ge-Crから成るスパッタリングターゲットを使用し、40%の窒素ガスをArガスに混合した雰囲気中で反応性スパッタリングを実施してよい。また、第1の界面層103として $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ から成る層を形成する場合、工程bにおいて、酸素欠損を抑えた $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ から成るスパッタリングターゲットを使用し、Arガス雰囲気中でスパッタリングを実施してよい。

[0069] 次に、工程cを実施して、第1の界面層103の表面に、記録層104を成膜する。工程cもまた、スパッタリングにより実施される。スパッタリングは、直流電源を用いて、希ガス雰囲気中、または酸素ガスおよび／または窒素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気中で実施してよい。希ガスは、Arガス、Krガス、およびXeガスのいずれでもよい。より具体的には、工程cにおけるスパッタリングは、例えば、Arガス雰囲気中、または5%以下の窒素ガスをArガスに混合した雰囲気中で実施してよい。

[0070] 工程cで使用するスパッタリングターゲットは、所望の組成の膜が形成されるよう、Ge、Bi、Te、M、およびSnを含む場合はSnの割合を適切に決定して、作製する。成膜装置によっては、スパッタリングターゲットの組成と、形成される記録層の組成が一致しない場合もある。その場合は適宜スパッタリングターゲットの組成を調整して、所望の組成の記録層104が得られるようにする。傾向としては、形成される記録層のGe、Bi、M、Snの割合(即ち、濃度)はスパッタリングターゲット中のそれらの割合(即ち

、濃度)よりもやや高くなり、記録層におけるTeの割合はターゲット中のTeの割合よりもやや少なくなる。よって、使用するスパッタリングターゲットの組成は、所望の記録層の組成と比較して、Ge、Bi、MおよびSnの濃度をやや少なくし、Teの濃度をやや多くしてよい。そのようにしてスパッタリングターゲットを作製して、スパッタリングを実施することにより、所望の組成の記録層104、すなわち、上記式(1)もしくは上記式(2)、または上記式(3)もしくは上記式(4)で示される材料を含む記録層104を得ることができる。

[0071] 例えば、式(1)において、MがInで、 $x=89$ 、 $y=0.1$ であれば、記録層104の組成は、 $\text{Ge}_{38.2}\text{In}_{0.9}\text{Bi}_{8.5}\text{Te}_{52.4}$  (原子%)と表すことができる。この組成が得られるようにGe-In-Bi-Te系材料から成るスパッタリングターゲットの組成を決める。また、式(2)において、MがGaで、 $x=89$ 、 $y=0.1$ 、 $z=0.1$ であれば、記録層104の組成は、 $\text{Ge}_{34.4}\text{Sn}_{3.8}\text{Ga}_{0.9}\text{Bi}_{8.5}\text{Te}_{52.4}$  (原子%)と表すことができる。この組成が得られるようにGe-Sn-Ga-Bi-Te系材料から成るスパッタリングターゲットの組成を決める。いずれの場合も、成膜後の記録層104は非晶質状態となりやすいので、媒体を作製した後、記録層104を結晶化する工程(初期化工程)を必要に応じて実施してよい。

[0072] 記録層104は、複数のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングにより形成してもよい。例えば、それぞれGeTe、 $\text{M}_2\text{Te}_3$ 、および $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ から成る3種類のスパッタリングターゲットを、成膜装置の1つのスパッタ室に取り付けて、同時にスパッタリングを実施してよい。その場合には、各々のスパッタリングターゲットに投入するスパッタパワーを調節して、上記式(1)で示される組成の材料を含む記録層104が形成されるようにする。あるいは、それぞれがGeTe、SnTe、 $\text{M}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ から成る4種類のスパッタリングターゲットを用い、上記式(2)で示される組成の材料を含む記録層104を形成してよい。あるいはまた、それぞれがGe、Bi、AlおよびTeから成るスパッタリングターゲットの組み合わせを使用してよく、あるいは、それぞれがGe、Bi、Teおよび $\text{In}_2\text{Te}_3$ から成るスパッタリングターゲットの組み合わせ、またはそれぞれがGe、Bi、Teおよび $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ から成るスパッタリングターゲットの組み合わせを使用してもよい。2以上のスパッタリングターゲットを組み合わせで使用する場合、InおよびGaは融点が低いので、Inおよび/またはGaを含む記録層を形成する際には、それらのTe化合物のタ

ターゲットを使用することが好ましい。また、ターゲットは、必ずしも化学量論組成の化合物から成るものでなくてもよく、例えば、Ge-Te、Sn-Te、Bi-Te、In-Te、Ga-Te、Al-Te系材料から成るターゲットをそれぞれ用いてもよい。

[0073] 次に、工程dを実施して、記録層104の表面に、第2の界面層105を成膜する。工程dは、工程bと同様に実施される。第2の界面層105は、第1の界面層103と同様の材料からなるスパッタリングターゲットを用いて形成してよく、あるいは異なる材料から成るスパッタリングターゲットを用いて形成してもよい。

[0074] 次に、工程eを実施して、第2の界面層105の表面に、第2の誘電体層106を成膜する。工程eは、工程aと同様に実施される。第2の誘電体層106は、第1の誘電体層102と同様の材料からなるスパッタリングターゲットを用いて形成してよく、あるいは異なる材料から成るスパッタリングターゲットを用いて形成してもよい。

[0075] 次に、工程fを実施して、第2の誘電体層106の表面に、光吸収補正層107を成膜する。工程fにおいては、直流電源または高周波電源を用いて、スパッタリングを実施する。スパッタリングは、具体的には、Ge-CrおよびGe-Mo等の非晶質のGe合金、Si-Cr、Si-MoおよびSi-W等の非晶質のSi合金、SnTe及びPbTe等のTe化合物、ならびにTi、Hf、Nb、Ta、Cr、MoおよびW等の結晶性の金属、半金属及び半導体材料から選択される材料から成るターゲットを使用して実施することが好ましい。スパッタリングは希ガス雰囲気中で実施してよく、Arガス雰囲気中で実施してよい。成膜装置によっては、スパッタリングターゲットの組成と形成される光吸収補正層の組成が一致しない場合もあるので、その場合は適宜スパッタリングターゲットの組成を調整して、所望の組成の光吸収補正層107を得るようにする。

[0076] 次に、工程gを実施して、光吸収補正層107の表面に、反射層108を成膜する。工程gはスパッタリングにより実施される。スパッタリングは、直流電源または高周波電源を用いて、Arガス雰囲気中で実施する。スパッタリングターゲットとして、Al、Al合金、Au、Au合金、Ag、Ag合金、Cu、またはCu合金から成るものを用いてよい。例えば、反射層108としてAg-Pd-Cu合金から成る層を形成する際には、Ag-Pd-Cuスパッタリングターゲットを用いてよい。成膜装置によっては、スパッタリングターゲットの組成と形成される反射層の組成が一致しない場合もあるので、その場合は適宜



スパッタリングターゲットの組成を調整して、所望の組成の反射層108を得るようにする。

- [0077] 上記のように、工程a～gは、いずれもスパッタリング工程である。したがって、工程a～gは、1つのスパッタリング装置内において、ターゲットを順次変更して連続的に実施してよい。あるいは、工程a～gはそれぞれ独立したスパッタリング装置を用いて実施してよい。
- [0078] 反射層108を成膜した後、第1の誘電体層102から反射層108まで順次積層した基板101をスパッタリング装置から取り出す。それから、反射層108の表面に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコート法により塗布する。塗布した紫外線硬化性樹脂に、ダミー基板110を密着させて、紫外線をダミー基板110側から照射して、樹脂を硬化させ、貼り合わせ工程を終了させる。
- [0079] 貼り合わせ工程が終了した後は、必要に応じて初期化工程を実施する。初期化工程は、非晶質状態である記録層104を、例えば半導体レーザを照射して、結晶化温度以上に昇温して結晶化させる工程である。初期化工程は貼り合わせ工程の前に実施してもよい。このように、工程a～g、接着層の形成工程、およびダミー基板の貼り合わせ工程を順次実施することにより、実施の形態1の情報記録媒体100を製造することができる。
- [0080] (実施の形態2)
- 本発明の実施の形態2として、レーザ光を用いて情報の記録および再生を実施する、光情報記録媒体の一例を説明する。図2に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。
- [0081] 図2に示す情報記録媒体200は、基板208の一方の表面に反射層207が形成され、反射層207の表面に第2の誘電体層206が形成され、第2の誘電体層206の表面に第2の界面層205が形成され、第2の界面層205の表面に記録層204が形成され、記録層204の表面に第1の界面層203が形成され、第1の界面層203の表面に第1の誘電体層202が形成され、さらにカバー層201が形成された構成を有する。この構成の情報記録媒体は、波長405nm付近の青紫色域のレーザ光で情報を記録再生する、25GB容量のBlu-ray Discとして使用できる。この構成の情報記録媒

体200には、カバー層201側からレーザ光209が入射し、それにより情報の記録及び再生が実施される。以下、最初に記録層204について説明し、それから他の要素について説明する。

- [0082] 記録層204は、実施の形態1における記録層104と同様の機能を有する。また、記録層204に含まれる材料は、実施の形態1における記録層104と同様に上記式(3)または上記式(4)で表される材料であることが好ましい。上記式(3)または式(4)で表される材料がそれぞれ、上記式(1)または式(2)で表されることも、実施の形態1に関連して説明したとおりである。
- [0083] この媒体は、前述のようにBlu-ray Discとして使用され得る。したがって、実施の形態1にて説明したように、式(1)における $x$ (即ち、GeTeの割合)は、好ましくは $85 \leq x \leq 98$ を満たし、より好ましくは $91 < x \leq 98$ を満たし、 $x$ がこの範囲内にあるとき、 $y$ は0.5以下であることが好ましい。また、式(2)においても、 $x$ は、好ましくは $85 \leq x \leq 98$ を満たし、より好ましくは $91 < x \leq 98$ を満たす。
- [0084] 記録層204の膜厚は、5nm～15nmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは8nm～12nmの範囲内にある。記録層204の膜厚が薄すぎる場合および厚すぎる場合の問題点は、先に実施の形態1に関連して説明したとおりである。
- [0085] 次に記録層以外の要素について説明する。基板208は、円盤状で、透明且つ表面の平滑な板である。基板208は、先に実施の形態1に関連して説明したものと同一材料を使用して形成され、好ましくはポリカーボネートで形成される。図示した形態において、厚さ約1.1mm、直径120mmの基板208が好ましく用いられる。基板208の反射層及び記録層等を形成する側の表面には、レーザ光を導くための案内溝が形成されていてもよい。案内溝を基板に形成した場合、この形態においても、レーザ光209に近い側にある面が「グループ面」となり、レーザ光から遠い側にある面が「ランド面」となる。この形態の媒体がBlu-ray Discとして使用される場合、グループ面とランド面の段差は、10nm～30nmであることが好ましい。また、Blu-ray Discでは、グループ－グループ間の距離(グループ面中心からグループ面中心まで)は、約0.32  $\mu\text{m}$ である。Blu-ray Discの場合、記録はグループ面のみにいて実施される。即ち、Blu-ray Discにおいては、グループ記録方式が採用される。

- [0086] 反射層207は、実施の形態1における反射層108と同様の機能を有する。反射層207を構成するのに適した材料および反射層207の厚さは、先に実施の形態1の媒体の反射層108に関連して説明したとおりである。
- [0087] 第1の誘電体層202及び第2の誘電体層206は、実施の形態1における第1の誘電体層102および第2の誘電体層106を構成する材料と同様の材料、即ち、酸化物、硫化物、セレン化物、窒化物、もしくは弗化物、またはそれらの混合物を用いて形成してよい。但し、情報記録媒体200は、405nmという短い波長のレーザ光で情報を記録再生するものであるため、誘電体層は、短波長域の光に対しても高い透明性を確保できる材料で形成されることがより好ましい。そのため、誘電体層を構成する材料は、少なくとも酸化物を含むことが好ましい。
- [0088] 第1の誘電体層202及び第2の誘電体層206を構成する酸化物としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{ZrO}_2$ 等が好ましく用いられる。硫化物は、例えば $\text{ZnS}$ 等であり、セレン化物は、例えば $\text{ZnSe}$ 等である。窒化物として、例えば、 $\text{AlN}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Ge-N}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等が好ましく用いられる。弗化物としては、例えば、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{DyF}_3$ 、 $\text{ErF}_3$ 、 $\text{GdF}_3$ 、 $\text{HoF}_3$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ 、および $\text{YbF}_3$ 等を挙げることができる。混合物として、例えば、 $\text{ZnS-SiO}_2$ 、 $\text{ZnS-SiO}_2\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2\text{-SiC}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 、 $\text{SnO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 、および $\text{HfO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LaF}_3$ 等を挙げることができる。
- [0089] これらの材料のうち、 $\text{ZnS-SiO}_2$ は非晶質で、熱伝導性が低く、高い透明性及び

高い屈折率を有し、また、膜形成時の成膜速度が大きく、機械特性及び耐湿性にも優れていることから、好ましく用いられる。 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ は、 $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)の組成を有することがより好ましい。また、第1および第2の誘電体層202及び206を、Znおよび/またはSを含まない材料で形成してよい。その場合、これらの誘電体層を構成する好ましい材料は、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3-\text{LaF}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2-\text{SiO}_2-\text{In}_2\text{O}_3$ 、および $\text{SnO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiC}$ である。これらの材料は、透明で、高い屈折率を有し、熱伝導性が低く、機械特性および耐湿性にも優れている。この形態においてもまた、誘電体層には記録層に含まれるMの酸化物、即ち、 $\text{M}_2\text{O}_3$ が含まれるようにしてよい。

[0090] 反射層207がAgまたはAg合金を含む場合には、 $\text{Ag}_2\text{S}$ が生じないように、第2の誘電体層206はSを含まない材料で形成することが好ましい。第2の誘電体層206に硫化物を含む材料を使用する場合には、反射層207と第2の誘電体層206との間に硫化物を含まない層を設けてもよい。

[0091] 第1および第2誘電体層202および206の膜厚は、 $\lambda = 405\text{nm}$ であるときの好ましい光路長から求める。情報記録媒体200の記録マークの再生信号振幅を大きくして信号品質を向上させるために、例えば $15\% \leq R_c$ 且つ $R_a \leq 5\%$ を満足するように第1の誘電体層202及び第2の誘電体層206の光路長 $nd$ をマトリクス法に基づく計算により厳密に決定することができる。実施の形態2の媒体において、屈折率が1.8~2.5である誘電体材料を第1および第2の誘電体層202及び206とする場合、第1の誘電体層202の厚さは好ましくは $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ であり、より好ましくは $30\text{nm} \sim 70\text{nm}$ である。また、第2の誘電体層206の厚さは、好ましくは $3\text{nm} \sim 50\text{nm}$ であり、より好ましくは $5\text{nm} \sim 40\text{nm}$ である。

[0092] 第1の界面層203および第2の界面層205を構成するのに適した材料は、先に実施の形態1の媒体の第1の界面層103および第2の界面層105に関連して説明したとおりである。膜厚も同様に、 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ であることが好ましく、 $2\text{nm} \sim 7\text{nm}$ である

ことがより好ましい。第1の誘電体層202及び／または第2の誘電体層206がZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成される場合には、第1の界面層203及び／または第2の界面層205は設けなくてもよい。

- [0093] 次に、カバー層201について説明する。情報記録媒体の記録密度を大きくする方法として、短波長のレーザー光を使用して、レーザービームを絞り込めるように対物レンズの開口数NAを大きくする方法がある。この場合、焦点位置が浅くなるため、レーザー光が入射する側に位置するカバー層201は、実施の形態1の基板101よりも薄く設計される。この構成によれば、より高密度の記録が可能な大容量情報記録媒体200を得ることができる。
- [0094] カバー層201は、基板208同様、円盤状であり、透明で、且つ表面の平滑な板もしくはシートである。カバー層201の厚さは、 $50\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $80\mu\text{m}$ ～ $110\mu\text{m}$ であることがより好ましい。カバー層201は、例えば、円盤状のシートと接着層とから構成されてよく、あるいは、アクリル樹脂またはエポキシ樹脂のような紫外線硬化性樹脂の単一層から構成されてもよい。また、カバー層201は、第1の誘電体層202の表面に保護層を設け、保護層の表面に設けてもよい。このようにカバー層201はいずれの構成であってもよいが、総厚さ(例えば、シートの厚さ+接着層の厚さ+保護層の厚さ、または紫外線硬化性樹脂の単一層の厚さ)が $50\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ となるようにカバー層を設計することが好ましい。カバー層を構成するシートは、ポリカーボネート、アモルファスポリオレフィン、又はPMMAのような樹脂で形成することが好ましく、特にポリカーボネートで形成することが好ましい。また、カバー層201は、レーザー光209入射側に位置するため、光学的には短波長域における複屈折が小さいものであることが好ましい。
- [0095] 続いて、実施の形態2の情報記録媒体200を製造する方法を説明する。情報記録媒体200は、各層を形成するための支持体となる基板208がレーザー光入射側とは反対の側に位置するため、情報記録媒体100とは逆に、基板208に反射層207から順に形成していく。情報記録媒体200は、案内溝(グループ面とランド面)が形成された基板208を成膜装置に配置し、基板208の案内溝が形成された表面に、反射層207を成膜する工程(工程h)、第2の誘電体層206を成膜する工程(工程i)、第2の界

面層205を成膜する工程(工程j)、記録層204を成膜する工程(工程k)、第1の界面層203を成膜する工程(工程l)、第1の誘電体層202を成膜する工程(工程m)を順次実施し、さらに、誘電体層202の表面にカバー層201を形成する工程を実施することにより、製造される。

- [0096] 最初に、基板208の案内溝が形成された面に、反射層207を成膜する工程hを実施する。工程hは、実施の形態1の工程gと同様にして実施される。
- [0097] 次に、工程iを実施して、反射層207の表面に、第2の誘電体層206を成膜する。工程iは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。
- [0098] 次に、工程jを実施して、第2の誘電体層206の表面に、第2の界面層205を成膜する。工程jは、実施の形態1の工程bと同様にして実施される。
- [0099] 次に、工程kを実施して、第2の界面層205の表面に、記録層204を成膜する。工程kは、実施の形態1の工程cと同様にして実施される。例えば、式(1)において、MがInで、 $x=96$ 、 $y=0.3$ であれば、記録層204に含まれるGe-Bi-Te-In系材料の組成は、 $\text{Ge}_{45.3}\text{Bi}_{2.6}\text{Te}_{51.0}\text{In}_{1.1}$  (原子%)と表すことができる。この組成が得られるようにGe-In-Bi-Teスパッタリングターゲットの組成を決める。また、式(2)において、MがInで、 $x=96$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ であれば、記録層204に含まれるGe-Sn-Bi-Te-In系材料は、 $\text{Ge}_{40.8}\text{Sn}_{4.5}\text{Bi}_{2.6}\text{Te}_{51.0}\text{In}_{1.1}$  (原子%)と表すことができる。この組成が得られるようにGe-Sn-Bi-Te-Inスパッタリングターゲットの組成を決める。
- [0100] 次に、工程lを実施して、記録層204の表面に、第1の界面層203を成膜する。工程lは、実施の形態1の工程bと同様にして実施される。
- [0101] 次に、工程mを実施して、第1の界面層203の表面に、第1の誘電体層202を成膜する。工程mは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。
- [0102] 上記のように、工程h～mは、いずれもスパッタリング工程である。したがって、工程h～mは、1つのスパッタリング装置内において、ターゲットを順次変更して連続的に実施してよい。あるいは、工程h～mはそれぞれ独立したスパッタリング装置を用いて実施してよい。
- [0103] 次に、カバー層201を形成する工程を説明する。第1の誘電体層202を成膜した後

、反射層207から第1の誘電体層202まで順次積層した基板208をスパッタリング装置から取り出す。それから、第1の誘電体層202の表面に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコート法により塗布する。塗布した紫外線硬化性樹脂に、円盤状のシートを密着させて、紫外線をシート側から照射して樹脂を硬化させ、カバー層201を形成することができる。例えば、紫外線硬化性樹脂を厚さ10  $\mu$  mとなるように塗布し、厚さ90  $\mu$  mのシートを使用すれば、厚さ100  $\mu$  mのカバー層201が形成される。別法として、第1の誘電体層202の表面に、厚さ100  $\mu$  mの紫外線硬化性樹脂を例えばスピコート法により塗布して、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、カバー層201を形成することもできる。このようにして、カバー層形成工程を終了させる。

[0104] カバー層形成工程が終了した後は、必要に応じて初期化工程を実施する。初期化工程は、実施の形態1と同様にして実施される。このように、工程h～m、カバー層形成工程を順次実施することにより、実施の形態2の情報記録媒体200を製造することができる。

[0105] (実施の形態3)

本発明の実施の形態3として、レーザ光を用いて記録および再生を実施する、光情報記録媒体の一例を説明する。図3に、その光情報記録媒体の一部断面を示す。

[0106] 図3に示す情報記録媒体300は、基板315、第2の情報層316、中間層308、第1の情報層317およびカバー層301がこの順に配置された構成を有する。より詳しくは、第2の情報層316は、基板315の一方の表面に第2の反射層314、第5の誘電体層313、第3の界面層312、第2の記録層311、第2の界面層310、第4の誘電体層309がこの順に配置されてなる。中間層308は、第4の誘電体層309の表面に形成される。第1の情報層317は、この中間層308の表面に、第3の誘電体層307、第1の反射層306、第2の誘電体層305、第1の記録層304、第1の界面層303および第1の誘電体層302がこの順に配置されてなる。この形態においても、レーザ光318は、カバー層301の側から入射される。第2の情報層316においては、第1の情報層317を通過したレーザ光318で情報を記録再生する。情報記録媒体300においては、2つの記録層にそれぞれ情報を記録できる。したがって、この構成によれば、上記実施の形態2の2倍程度の容量を有する媒体を得ることができる。具体的には、例えば

、波長405nm付近の青紫色域のレーザ光を記録再生に使用する、50GBの容量の情報記録媒体を得ることができる。

- [0107] まず、2つの記録層について説明する。第2の記録層311は、実施の形態2における記録層204と同様の機能を有し、材料も好ましい膜厚も記録層204と同様である。
- [0108] 第1の記録層304は、実施の形態2における記録層204と同様の機能を有し、同様の材料を用いて形成される。第1の記録層304の厚さは第2の記録層311のそれよりも小さいことが好ましい。それは、第1の情報層317は、レーザ光318が第2の情報層316に到達し得るように、高透過率となるように設計される必要があることによる。具体的には、第1の記録層304が結晶相であるときの第1の情報層317の光透過率を $T_c$  (%)、第1の記録層304が非晶質相であるときの第1の情報層317の光透過率を $T_a$  (%)としたとき、 $45\% \leq (T_a + T_c) / 2$ となることが好ましい。そのような光透過率を有するように、第1の記録層304の厚さは、具体的には、3nm～9nmであることが好ましく、5nm～7nmであることがより好ましい。
- [0109] 次に記録層以外の要素について説明する。基板315は、実施の形態2の基板208と同様のものである。したがって、ここでは、基板315に関する詳細な説明を省略する。
- [0110] 反射層314は、実施の形態1における反射層108と同様のものである。したがって、ここでは、反射層314に関する詳細な説明を省略する。
- [0111] 第5の誘電体層313および第4の誘電体層309は、実施の形態2における第2の誘電体層206および第1の誘電体層202と同様の材料を用いて形成することができる。第2の情報層316に記録された信号は、第1の情報層317を通過して第2の反射層2で反射されたレーザ光を読み取ることにより再生される。したがって、第2の情報層の反射率 $R_c$ は、 $18\% \leq R_c$ であることが好ましい。これを満足するために、第4の誘電体層309の厚さは、好ましくは20nm～100nmであり、より好ましくは30nm～70nmである。また、第5の誘電体層313の厚さは、好ましくは3nm～40nmであり、より好ましくは5nm～30nmである。
- [0112] 第2の界面層310および第3の界面層312は、実施の形態1における第1の界面層103および第2の界面層105と同様のものである。したがって、ここでは、第2および



第3の界面層に関する詳細な説明を省略する。第5の誘電体層313及び／または第4の誘電体層309がZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成される場合には、第3の界面層312及び／または第2の界面層310は設けなくてもよい。

[0113] 中間層308は、レーザ光318の、第1の情報層317における焦点位置と第2の情報層316における焦点位置とを十分に隔てる機能を有する。中間層308には、必要に応じて、第1の情報層317用の案内溝が形成されてよい。中間層308は、紫外線硬化性樹脂で形成することができる。中間層308は、レーザ光318が効率よく第2の情報層316に到達するよう、記録再生する波長 $\lambda$ の光に対して透明であることが望ましい。中間層308の厚さは、(i)対物レンズの開口数とレーザ光波長により決定される焦点深度以上であり、(ii)第1の記録層304と第2の記録層311との間の距離が、対物レンズの集光可能な範囲内となり、(iii)カバー層301の厚さと合わせて、使用する対物レンズが許容できる基板厚公差内となるように選択することが好ましい。したがって、中間層308の厚さは $10\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ であることが好ましい。中間層308は、必要に応じて樹脂層を複数層、積層して構成してよい。たとえば、中間層308は、誘電体層309を保護する層と、案内溝を有する層とから成る2層構成にしてもよい。

[0114] 第3の誘電体層307は、第1の情報層317の光透過率を高める機能を有する。したがって、第3の誘電体層307の材料は、透明で、高い屈折率を有することが好ましい。そのような材料として、例えば、 $\text{TiO}_2$ を用いることができる。あるいは、 $\text{TiO}_2$ を90mol%以上含む材料を使用してもよい。それにより、約2.7の大きい屈折率を有する層が形成される。第3の誘電体層307の膜厚は $10\text{nm}$ ～ $40\text{nm}$ であることが好ましい。

[0115] 第1の反射層306は、第1の記録層304の熱を速やかに拡散させる機能を有する。また、上記のように、第1の情報層317は高い光透過率を有する必要があるため、第1の反射層306における光吸収は小さいことが望ましい。よって、第2の反射層314と比較して、第1の反射層306の材料及び厚さはより限定される。第1の反射層306はより薄く設計することが好ましく、光学的には消衰係数が小さく、熱的には熱伝導率が大きくなるように設計することが好ましい。具体的には、第1の反射層306は、好ましくは、AgまたはAg合金で、膜厚が $5\text{nm}$ 以上 $15\text{nm}$ 以下となるように形成される。膜厚が $5\text{nm}$ よりも薄いと、熱を拡散させる機能が低下して第1の記録層304にマークが

形成されにくくなる。また、膜厚が15nmよりも厚いと、第1の情報層317の光透過率が45%に満たなくなる。

[0116] 第1の誘電体層302および第2の誘電体層305は、光路長 $nd$ を調節して、第1の情報層317の $R_c$ 、 $R_a$ 、 $T_c$ および $T_a$ を調節する機能を有する。例えば、 $45\% \leq (T_a + T_c) / 2$ 、 $5\% \leq R_c$ 、 $R_a \leq 1\%$ を満足するように、第1の誘電体層302及び第2の誘電体層305の光路長 $nd$ をマトリクス法に基づく計算により厳密に決定することができる。例えば、屈折率が1.8～2.5である誘電体材料で第1および第2の誘電体層302及び305を形成する場合、第1の誘電体層302の厚さは好ましくは10nm～80nmであり、より好ましくは20nm～60nmである。また、第2の誘電体層305の厚さは、好ましくは3nm～40nmであり、より好ましくは5nm～30nmである。これらの誘電体層を形成する材料は、実施の形態2における第2および第1の誘電体層206および202と同様であってよい。但し、第1の反射層306が上述のようにAgまたはAg合金で形成される場合、第2の誘電体層305はSを含まないことが好ましい。また、第1および第2の誘電体層302および305は少なくとも酸化物を含むことが好ましい。第1および第2の誘電体層302および305の材料として、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3-LaF_3$ 、 $ZrO_2-SiO_2-Ga_2O_3-LaF_3$ 、 $HfO_2-SiO_2-Cr_2O_3-LaF_3$ 、 $HfO_2-SiO_2-Ga_2O_3-LaF_3$ 、 $ZrO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2-SiO_2-Ga_2O_3$ 、 $HfO_2-SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $HfO_2-SiO_2-Ga_2O_3$ 、 $ZrO_2-Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2-Ga_2O_3$ 、 $HfO_2-Cr_2O_3$ 、 $HfO_2-Ga_2O_3$ 、 $SnO_2-Ga_2O_3-SiC$ 、 $SnO_2-Ga_2O_3$ 、 $Ga_2O_3-SiC$ 、および $SnO_2-SiC$ を挙げることができる。また、第1の誘電体層302は、 $ZnS-SiO_2$ を用いて形成してよい。

[0117] 第1の界面層303は、実施の形態1における界面層103と同様のものである。したがって、ここでは、その詳細な説明を省略する。第1の誘電体層302がZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成されている場合には、第1の界面層303は設けなくてもよい。また、図示した形態において、第2の誘電体層305と第1の記録層304との間には界面層が設けられていない。これは、第2の誘電体層305は好ましくはZnおよびSのいずれをも含まない材料で形成されることによる。

[0118] カバー層301は、実施の形態2のカバー層201と同様の機能を有し、同様の材料から成るものである。カバー層301の好ましい膜厚は、 $40\mu m \sim 100\mu m$ である。ま

た、カバー層301の厚さは、カバー層301の表面から第2の記録層311までの距離が、 $50\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ となるように設定する。例えば、中間層308の厚さが $15\mu\text{m}$ である場合、カバー層301の厚さは $85\mu\text{m}$ であってよい。あるいは、中間層308の厚さが $25\mu\text{m}$ である場合、カバー層301の厚さは $75\mu\text{m}$ であってよい。あるいは、中間層308の厚さが $35\mu\text{m}$ である場合、カバー層301の厚さは $65\mu\text{m}$ であってよい。

[0119] 以上において、記録層を有する情報層を2つ有する構成の情報記録媒体を説明した。複数の記録層を有する情報記録媒体は、この構成に限定されず、情報層を3つ以上含む構成とすることも可能である。また、図示した形態の変形例においては、例えば2つの情報層のうち、一つを可逆的相変化を生じる上記特定のGe-Bi-Te-M系材料またはGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層を有する情報層とし、一つを非可逆的相変化を生じる記録層を有する情報層としてよい。また、情報層を3つ有する情報記録媒体においては、3つの情報層のうち一つを再生専用の情報層とし、一つを可逆的相変化を生じる上記特定のGe-Bi-Te-M系材料またはGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層を有する情報層とし、一つを非可逆的相変化を生じる記録層を有する情報層とすることも可能である。このように、情報層を2以上有する情報記録媒体には、種々の形態のものがある。いずれの形態においても、可逆的相変化を生じる記録層を上記式(1)もしくは式(2)、または式(3)もしくは式(4)で示される材料を含む層とすることによって、結晶化速度が大きく、且つ非晶質相の安定性にも優れた記録層を得ることができる。即ち、少なくとも1つの記録層が上記特定の材料を含む情報記録媒体は、これに高線速度および広い線速度範囲から選択される任意の線速度にて情報が記録される場合に、高い消去性能と優れた記録保存性を示す。

[0120] 続いて、実施の形態3の情報記録媒体300を製造する方法を説明する。情報記録媒体300は、支持体となる基板315上に、第2の情報層316、中間層308、第1の情報層317、およびカバー層301を順に形成して製造する。

[0121] 詳しくは、案内溝(グループ面とランド面)が形成された基板315を成膜装置に配置し、基板315の案内溝が形成された表面に、第2の反射層314を成膜する工程(工程n)、第5の誘電体層313を成膜する工程(工程o)、第3の界面層312を成膜する

工程(工程p)、第2の記録層311を成膜する工程(工程q)、第2の界面層310を成膜する工程(工程r)、および第4の誘電体層309を成膜する工程(工程s)を順次実施し、さらに、第4の誘電体層309の表面に、中間層308を形成する工程を実施し、それから中間層308の表面に第3の誘電体層307を成膜する工程(工程t)、第1の反射層306を成膜する工程(工程u)、第2の誘電体層305を成膜する工程(工程v)、第1の記録層304を成膜する工程(工程w)、および第1の界面層303を成膜する工程(工程x)、及び第1の誘電体層302を成膜する工程(工程y)を順次実施し、さらに、第1の誘電体層302の表面にカバー層301を形成する工程を実施することにより、製造される。

[0122] 最初に、基板315の案内溝が形成された面に、第2の反射層314を成膜する工程nを実施する。工程nは、実施の形態1の工程gと同様にして実施される。次に、工程oを実施して、第2の反射層314の表面に、第5の誘電体層313を成膜する。工程oは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。次に、工程pを実施して、第5の誘電体層313の表面に、第3の界面層312を成膜する。工程pは、実施の形態1の工程bと同様にして実施される。次に、工程qを実施して、第3の界面層312の表面に、第2の記録層311を成膜する。工程qは、実施の形態2の工程k(即ち、実施の形態1の工程c)と同様にして実施される。次に、工程rを実施して、第2の記録層311の表面に、第2の界面層310を成膜する。工程rは、実施の形態1の工程bと同様にして実施される。次に、工程sを実施して、第2の界面層310の表面に、第4の誘電体層309を成膜する。工程sは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。

[0123] 工程n～sにより第2の情報層316を形成した基板315を、スパッタリング装置から取り出し、中間層308を形成する。中間層308は次の手順で形成される。まず、誘電体層309の表面に、紫外線硬化性樹脂を例えばスピコートにより塗布する。次に、中間層に形成すべき案内溝と相補的である凹凸を有するポリカーボネート基板の凹凸形成面を、紫外線硬化性樹脂に密着させる。その状態で紫外線を照射して樹脂を硬化させた後、凹凸を有するポリカーボネート基板を剥離する。それにより、前記凹凸に相補的な形状の案内溝が紫外線硬化性樹脂に形成されて、形成すべき案内溝を有する中間層308が形成される。基板315に形成された案内溝と中間層308に形成

された案内溝の形状は、同様であつてもよいし、異なつていてもよい。別法において、中間層308は、誘電体層309を保護する層を紫外線硬化性樹脂で形成し、その上に案内溝を有する層を形成することにより、形成してよい。その場合、得られる中間層は2層構造である。あるいは、中間層は、3以上の層を積層して構成してよい。

[0124] 中間層308まで形成した基板315を再びスパッタリング装置に配置して、中間層308の表面に第1の情報層317を形成する。第1の情報層317を形成する工程は、工程t~yに相当する。

[0125] 工程tは、中間層308の案内溝を有する面に、第3の誘電体層307を成膜する工程である。工程tにおいては、高周波電源を使用し、 $\text{TiO}_2$  材料を含むスパッタリングターゲットを用いて、希ガス雰囲気中又は希ガスと $\text{O}_2$  ガスの混合ガス雰囲気中で、スパッタリングを実施する。また、酸素欠損形の $\text{TiO}_2$  スパッタリングターゲットを用いる場合には、パルス発生型の直流電源を用いてスパッタリングすることもできる。

[0126] 次に、工程uを実施して、第3の誘電体層307の表面に第1の反射層306を成膜する。工程uにおいては、例えば直流電源を使用し、Agを含む合金のスパッタリングターゲットを用いて、希ガス雰囲気中でスパッタリングを実施する。

[0127] 次に、工程vを実施して、第1の反射層306の表面に第2の誘電体層305を成膜する。工程vは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。次に、工程wを実施して、第2の誘電体層305の表面に第1の記録層304を成膜する。工程wは、実施の形態2の工程kと同様にして実施される。次に、工程xを実施して、第1の記録層304の表面に第1の界面層303を成膜する。工程xは、実施の形態1の工程bと同様にして実施される。次に、工程yを実施して、第1の界面層303の表面に第1の誘電体層302を成膜する。工程yは、実施の形態1の工程aと同様にして実施される。このように、工程t~yを順次実施して、第1の情報層317を形成する。

[0128] 第1の情報層317まで形成した基板315をスパッタリング装置から取り出す。それから、第1の誘電体層302の表面に、実施の形態2で説明した手法と同様の手法によりカバー層301を形成する。例えば、接着剤となる紫外線硬化性樹脂を厚さ $10\mu\text{m}$ となるように形成し、厚さ $65\mu\text{m}$ のシートを積層して、厚さ $75\mu\text{m}$ のカバー層301を形成できる。また、誘電体層302の表面に、厚さ $75\mu\text{m}$ の紫外線硬化性樹脂を例えば

スピコート法により塗布して、紫外線を照射して樹脂を硬化させ、カバー層301を形成することもできる。このようにして、カバー層形成工程を終了させる。

- [0129] カバー層形成工程が終了した後は、必要に応じて、第2の情報層316及び第1の情報層317の初期化工程を実施する。初期化工程は、中間層308を形成する前もしくは後に、第2の情報層316について実施し、カバー層301を形成する前もしくは後に、第1の情報層317について実施してよい。あるいは、カバー層301を形成する前もしくは後に、第1の情報層317および第2の情報層316について初期化工程を実施してもよい。このように、工程n～s、中間層形成工程、工程t～y、およびカバー層形成工程を順次実施し、必要に応じて初期化工程を実施することにより、実施の形態3の情報記録媒体300を製造することができる。

[0130] (実施の形態4)

本発明の実施の形態4として、電気的エネルギーを印加して情報の記録および再生を実施する情報記録媒体の一例を説明する。図4に、その情報記録媒体400の一部断面とそれを使用するシステムの一例を示す。情報記録媒体400は、いわゆるメモリである。

- [0131] 情報記録媒体400は、基板401の表面に、下部電極402、記録層403および上部電極404がこの順に形成されている。この媒体において、記録層403は、電気的エネルギーを印加することによって生じるジュール熱によって、結晶相と非晶質相との間で可逆的相変化を生じ得る層であり、上記式(1)もしくは(2)、または上記式(3)もしくは(4)で表される材料を含む。

- [0132] 基板401として、具体的には、Si基板などの半導体基板、またはポリカーボネート基板、 $\text{SiO}_2$ 基板および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板などの絶縁性基板を使用できる。下部電極402および上部電極404は、適当な導電材料で形成される。下部電極402および上部電極404は、例えば、Au、Ag、Pt、Al、Ti、WおよびCrならびにこれらの混合物のような金属をスパッタリングすることにより形成される。この情報記録媒体400については、後述の実施例において、その作動方法とともにさらに説明する。

[0133] (実施の形態5)

本発明の実施の形態5として、本発明の情報記録媒体に情報を記録し、記録した

情報を再生する装置の一例を説明する。図6に記録再生装置の一例を示す。記録再生装置は、情報記録媒体50を回転させるスピンドルモータ51と、レーザ光52を発する半導体レーザ53を備えた光学ヘッド54と、レーザ光52を情報記録媒体50の記録層上に集光させる対物レンズ55とを具備している。情報記録媒体50は、例えば、先に説明した、情報記録媒体100, 200, 300である。また、レーザ光52は、図1～3に示した、レーザ光111, 209, 318に相当する。

## 実施例

[0134] 次に、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

[0135] (実施例1)

実施例1では、DVD-RAM仕様の情報記録媒体を作製して実験を行った。具体的には、図1に示す情報記録媒体100を製造し、記録再生評価および信頼性評価を実施した。本実施例では、記録層104を構成する材料として、上記式(3)で示され、Mの異なるものを3種類準備して、3種類の情報記録媒体(媒体番号100-1～3)を作製した。また、比較のためにM(即ち、 $M_2Te_3$ )を有しない材料から成る記録層104を有する媒体100(比較例;媒体番号100-A)も準備した。記録再生評価並びに信頼性評価は、5倍速と16倍速で実施した。以下に製造方法および評価方法を具体的に説明する。

[0136] 最初に、情報記録媒体100の製造方法について説明する。基板101として、案内溝(深さ50nm、グルーブランド間の距離0.615 $\mu$ m)が形成されたポリカーボネート基板(直径120mm、厚さ0.6mm)を準備し、図5に示すようなスパッタリング装置内に取り付けた。

[0137] 基板101の案内溝が形成された表面に、第1の誘電体層102として $(ZnS)_{80}(SiO_2)_{20}$ (mol%)から成る層を138nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第1の界面層103として $(ZrO_2)_{25}(SiO_2)_{25}(Cr_2O_3)_{50}$ (mol%)から成る層を5nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。

[0138] 次に、記録層104を7nmの厚さとなるようにスパッタリングにより積層した。記録層104は、 $(GeTe)_{89}[(M_2Te_3)_{0.1}(Bi_2Te_3)_{0.9}]_{11}$ (mol%)で表される材料から実質的に成る層が形成されるように、Ge、Bi、TeおよびMの割合を調整したGe-Bi-Te

—Mから成るターゲットを使用して形成した。媒体番号100—1はMがAlのものであり、媒体番号100—2はMがGaのものであり、媒体番号100—3はMがInのものである。前記組成の記録膜が形成されているか否かは、記録層を形成するときのスパッタリング条件にて、10枚のガラス板上に厚さ500nmの膜を形成し、ガラス板上に形成した膜の元素組成が、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{MTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.1}$  から算出される元素組成(即ち、 $\text{Ge}_{38.2}\text{Bi}_{8.5}\text{Te}_{52.4}\text{M}_{0.9}$  (原子%))と略一致するか否かにより判断した。また、スパッタリングターゲットの組成は、前述のようにして10枚のガラス板上に形成した膜の元素組成が、式 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{MTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.1}$  から算出される前記元素組成と略一致するまで(具体的には、GeおよびTeについては差異が±0.5%以内、BiおよびMについては差異が±0.2%以内となるまで、Snをさらに含む場合は、Snについては差異が±0.2%以内となるまで)、各元素の割合を調整して実験的に定めた。ガラス板上に形成した膜の元素組成は、当該膜を酸性の溶媒に溶解し、その溶液をICP(ICP:Inductively Coupled Plasma、誘導結合プラズマ)発光分光分析法で分析する方法により求めた。分析装置として、(株)リガク製のCIROS120を用いた。以下の実施例においても、所望の組成の記録層が形成されたことの確認およびターゲットの組成の決定は、この手順に従って実施した。

[0139] 次に、記録層104上に、第2の界面層105として $(\text{ZrO}_2)_{25}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成る層を5nmの厚さとなるように形成し、第2の誘電体層106として $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)から成る層を35nmの厚さとなるように形成し、光吸収補正層107として $\text{Si}_2\text{Cr}$ から成る層を30nmの厚さとなるように形成し、さらに、反射層108として $\text{Ag-Pd-Cu}$ から成る層を80nmの厚さとなるように形成した。

[0140] 各層を形成したときのスパッタリング条件を説明する。第1の誘電体層102および第2の誘電体層106は、直径100mmで厚さ6mmの $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)から成るスパッタリングターゲットを用い、Arガスに3%の $\text{O}_2$ ガスを混合した圧力0.13Paの雰囲気中で、高周波電源を用いて400Wの出力でスパッタリングして形成した。第1の界面層103および第2の界面層105は、直径100mmで厚さ6mmの $(\text{ZrO}_2)_{25}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成るスパッタリングターゲットを用い、圧力0.13PaのArガス雰囲気中で、高周波電源を用いて500Wの出力でスパッタリングして形成した。記



録層104は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Te、BiおよびMを含むスパッタリングターゲットを用い、圧力0.13PaのArガス雰囲気で、直流電源を用いて100Wの出力でスパッタリングして形成した。光吸収補正層107は、直径100mmで厚さ6mmの、SiとCrを含むスパッタリングターゲットを用い、圧力0.27PaのArガス雰囲気で、高周波電源を用いて300Wの出力でスパッタリングして形成した。反射層108は、直径100mmで厚さ6mmのAg-Pd-Cuから成るスパッタリングターゲットを用い、圧力0.4PaのArガス雰囲気で、直流電源を用いて200Wの出力でスパッタリングして形成した。媒体番号100-Aの記録層104は、Ge、Bi、Teを含むターゲットを使用し、同じ条件でスパッタリングすることにより形成した。

[0141] 以上のようにして基板101の上に第1の誘電体層102、第1の界面層103、記録層104、第2の界面層105、第2の誘電体層106、光吸収補正層107および反射層108を順次成膜して積層体を形成した後、紫外線硬化性樹脂を反射層108の上に塗布し、塗布した紫外線硬化性樹脂の上に、ダミー基板110として直径120mm、厚さ0.6mmの円盤状のポリカーボネート基板を密着させた。そして、ダミー基板110の側から紫外線を照射して樹脂を硬化させた。これにより、硬化した樹脂から成る接着層109を30 $\mu$ mの厚さで形成すると同時に、ダミー基板110を接着層109を介して積層体に貼り合わせた。

[0142] ダミー基板110を貼り合わせた後、初期化工程を実施した。初期化工程においては、波長810nmの半導体レーザを使って、情報記録媒体100の記録層104を、半径22~60mmの範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより初期化工程が終了し、媒体番号100-1~3および媒体番号100-Aの情報記録媒体100の作製が完了した。作製した媒体はいずれも、鏡面部反射率がRc約16%、Ra約2%であった。

[0143] 次に、記録再生評価方法について説明する。

情報記録媒体100に情報を記録するために、情報記録媒体100を回転させるスピンドルモータと、レーザ光111を発する半導体レーザを備えた光学ヘッドと、レーザ光111を情報記録媒体100の記録層104上に集光させる対物レンズとを具備した図6の構成の記録再生装置を用いた。情報記録媒体100の評価においては、波長66

0nmの半導体レーザと開口数0.65の対物レンズを使用し、4.7GB容量相当の記録を行った。情報記録媒体100を回転させる回転数は、9000回転／分から11000回転／分の範囲とした。これにより、ディスク最内周では5倍速相当の約20m／秒、最外周では16倍速相当の約65m／秒の線速度で情報が記録された。記録した信号の再生評価は、2倍速相当の約8m／秒で、1mWのレーザ光を照射して実施した。なお、再生評価条件は、2倍速より大きな線速度で実施してもよく、再生パワーも1mWよりも大きくしてもよい。

- [0144] 記録再生評価は、ジッタ値(所定の長さの記録マークが、所定の位置からどれだけずれて形成されているを統計的に評価する指標)と消去率(記録層の結晶化速度を評価する指標)に基づいて行った。
- [0145] まず、ジッタ値を測定する条件を決めるために、ピークパワー(Pp)およびバイアスパワー(Pb)を以下の手順で設定した。レーザ光111を高パワーレベルと低パワーレベルとの間でパワー変調しながら情報記録媒体100に向けて照射して、マーク長0.42 $\mu$ m(3T)～1.96 $\mu$ m(14T)のランダム信号を(グループ記録により)記録層104の同一のグループ表面に10回記録した。その際、ノンマルチパルスのレーザ光を照射した。
- [0146] 記録後、タイムインターバルアナライザーを用いて、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値を測定し、これらの平均値として平均ジッタ値を求めた。バイアスパワーを一定の値に固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ピークパワーを徐々に増加させて、ランダム信号の平均ジッタ値が13%に達したときのピークパワーの1.3倍のパワーを仮にPp1と決めた。次に、ピークパワーをPp1に固定し、バイアスパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ランダム信号の平均ジッタ値が13%以下となったときの、バイアスパワーの上限值および下限値の平均値をPbに設定した。そして、バイアスパワーをPbに固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、ピークパワーを徐々に増加させて、ランダム信号の平均ジッタ値が13%に達したときのピークパワーの1.3倍のパワーをPpに設定した。PpとPbは、16倍速および5倍速のそれぞれで実施した、グループ記録及びランド記録のそれぞれについて設定

した(即ち、4つの記録条件にて、 $R_p$ と $P_b$ を設定した)。その結果を表1に示す。このようにして設定した $P_p$ および $P_b$ の条件で記録した場合、例えば10回繰り返し記録において、16倍速記録および5倍速記録のそれぞれにおいて8~9%の平均ジッタ値が得られた。システムのレーザパワー上限値を考慮すれば、16倍速でも、 $P_p \leq 30\text{mW}$ 、 $P_b \leq 13\text{mW}$ を満足することが望ましい。

[0147] 次に、消去率測定方法について説明する。上記の $P_p$ と $P_b$ との間でパワー変調しながら、3Tの単一信号と11Tの単一信号を交互に計10回記録した。11回目に3T信号を記録し、スペクトラムアナライザーを用いて、3T信号の信号振幅(単位: dBm)を測定した。次に、12回目に11T信号を記録して、3T信号がどれだけ減衰したか測定した。この減衰量を消去率(単位: dB)と定義する。消去率が大きい方が、記録層の結晶化速度が大きい。値としては、25dB以上が好ましい。消去率の測定は、高線速度になるほど低下するため、16倍速において、グループ記録及びランド記録のそれぞれについて実施した。

[0148] 次に信頼性評価について説明する。信頼性評価は、記録した信号が高温条件下に置かれても保存されるかどうか、また、高温条件下に置かれた後も書き換えが可能かどうかを調べるために実施した。評価は、上記と同様の記録再生装置を用いて実施した。具体的な評価方法は次のとおりである。まず、予め、上述の3種類の情報記録媒体100に、上記の $P_p$ と $P_b$ との間でパワー変調しながら、ランダム信号を、16倍速および5倍速の条件で、グループおよびランドに複数トラック記録し、ジッタ値 $j$ (%)を測定した。温度80℃、相対湿度20%の恒温槽にこれらの媒体を100時間放置した後、取り出した。取り出した後、記録しておいた信号を再生してジッタ値 $j_a$ (%)を測定した(記録保存性の評価)。また、記録していた信号に、 $P_p$ と $P_b$ との間でパワー変調しながら1回オーバーライトして、ジッタ値 $j_o$ (%)を測定した(書換保存性の評価)。恒温槽に放置する前のジッタ値と放置した後のジッタ値を比較して、信頼性を評価した。 $\Delta j_a = (j_a - j)$ (%)、 $\Delta j_o = (j_o - j)$ (%)とすると、 $\Delta j_a$ および $\Delta j_o$ が大きいほど、信頼性は低いといえる。記録保存性( $\Delta j_a$ )は低倍速で記録した信号について低くなる傾向にあり、書換保存性( $\Delta j_o$ )は高倍速で記録した信号について低くなる傾向にある。したがって、本実施例においては、5倍速の $\Delta j_a$ と16倍速の $\Delta j_o$ を、グループ記

録及びランド記録を実施して評価した。 $\Delta ja$ および $\Delta jo$ の両方が小さいほど、広い線速度範囲でより具合良く使用できる情報記録媒体である。

[0149] 3種類の情報記録媒体と比較例の情報記録媒体について、16倍速における消去率、5倍速における $\Delta ja$ と16倍速における $\Delta jo$ の評価結果、および16倍速および5倍速の $Pp$ と $Pb$ の値を表1に示す。いずれの評価も、グループ記録の場合とランド記録の場合それぞれについて実施した。

[0150] 表中、S、C、Aの意味はそれぞれ次のとおりである。

消去率:

S 30dB以上

A 25dB以上30dB未満

B 20dB以上25dB未満

C 20dB未満

[0151]  $\Delta ja$ および $\Delta jo$ :

S 2%未満、

A 2%以上3%未満、

B 3%以上5%未満、

C 5%以上。

[0152] いずれの評価においても、「C」は、その線速度での使用が困難であることを示し、「B」～「S」は使用可能であることを示す。「B」は好ましいこと(良)を意味し、「A」はより好ましいこと(優)を意味し、S評価はさらにより好ましいこと(秀)を意味する。

[0153] [表1]

媒体番号	記録層の組成 (mol%)	記録面	16倍速 消去率	5倍速 $\Delta j_a$	16倍速 $\Delta j_o$	16倍速		5倍速	
						Pp(mW)	Pb(mW)	Pp(mW)	Pb(mW)
100-1	$(\text{GeTe})_{89}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$	グループ	A	A	A	27.0	10.5	15.8	7.6
		ランド	A	A	A	27.5	11.0	16.2	8.0
100-2	$(\text{GeTe})_{89}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$	グループ	A	A	A	26.8	10.8	15.8	7.5
		ランド	A	A	A	27.3	11.3	16.2	7.9
100-3	$(\text{GeTe})_{89}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$	グループ	A	A	A	27.0	10.8	15.8	7.6
		ランド	A	A	A	27.4	11.3	16.2	8.1
100-A	$(\text{GeTe})_{89}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{11}$	グループ	S	C	S	27.2	10.1	16.2	7.5
		ランド	S	C	S	27.5	10.6	16.5	7.8

[0154] 表1に示す様に、媒体番号100-1~3については、16倍速での消去率、5倍速での記録保存性、16倍速での書換保存性において、Aの評価が得られた。また、PpとPbの値も良好であった。一方、記録層がMを含まない比較例の情報記録媒体については、16倍速消去率と16倍速書換保存性でSであるのに対し、5倍速記録保存性

がC評価となった。即ち、この媒体の記録層は結晶化速度が大きすぎるために、低線速度における記録保存性を確保できなかった。このように、記録層104を、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{M}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$  (mol%)で示され、MがAl、GaまたはInである材料を用いることにより、高線速度における高い消去性能と、5倍速～16倍速の広い線速度範囲において高い信頼性を確保することができた。

[0155] (実施例2)

実施例2も、DVD-RAM仕様の情報記録媒体を作製して実験を行った。具体的には、図1に示す情報記録媒体100を製造し、記録再生評価および信頼性評価を実施した。本実施例では、記録層104の組成が異なる6種類の情報記録媒体(媒体番号100-4～9)を作製した。具体的には、これらの媒体において、記録層104は、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_y(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_{11}$  (mol%)で示され、yがそれぞれ0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、および0.5である材料から実質的に成るものであった。また、比較のために、上記式(3)で示され、MがInで、yが1である材料から成る記録層104を有する媒体100(媒体番号100-B)を準備した。さらに、実施例1で評価した媒体番号100-Aに相当する媒体も評価した。記録再生評価並びに信頼性評価は、5倍速、6倍速、12倍速、16倍速で実施した。以下に製造方法および評価方法を具体的に説明する。

[0156] 最初に、情報記録媒体100の製造方法について説明する。実施例2において、基板101は実施例1で使用した基板101と同じものと使用し、第1の誘電体層102、第1の界面層103、第2の界面層105、第2の誘電体層106、光吸収補正層107および反射層108は、それぞれ実施例1の媒体におけるそれらの層と同じ材料を用いて、同じ膜厚となるように形成した。また、いずれの層も、そのスパッタリング条件は、実施例1で用いた条件と同じにした。貼り合わせ工程および初期化工程も実施例1と同様にして実施した。

[0157] 記録層104は、第1の界面層103の表面に7nmの厚さとなるように形成した。記録層104は、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_y(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_{11}$  (mol%)で表される材料から実質的に成り、媒体ごとにyの値が異なるように、スパッタリングターゲットの組成を調整して形成した。記録層104のスパッタリング条件は、実施例1で用いた条件と同じにした。

。

[0158] 作製した媒体はいずれも、鏡面部反射率が $R_c$ 約16%、 $R_a$ 約2%であった。

[0159] 次に、記録再生評価方法について説明する。

実施例1で用いたものと同様の記録再生装置を用いて、5倍速、6倍速、12倍速、および16倍速において、グループおよびランド記録のそれぞれについて、 $P_p$ および $P_b$ を、実施例1で採用した手順と同じ手順に従って設定した。その $P_p$ と $P_b$ に基づいて、各々の線速度における消去率、記録保存性、および書換保存性を評価した。

[0160] 6種類の情報記録媒体と2種類の比較用の情報記録媒体について、5、6、12および16倍速のグループ記録における消去率、 $\Delta j_a$ 、 $\Delta j_o$ の評価結果を表2に示す。

[0161] 表中の記号の意味は、実施例1で説明したとおりである。ただし、“—”と表示しているものは、消去率が悪くて、 $P_p$ と $P_b$ が決定できず、記録保存性と書換保存性の評価ができなかったことを示す。

[0162] [表2]

媒体番号	記録層の組成 (mol%)	消去率					$\Delta j_a$					$\Delta j_o$				
		5倍速	6倍速	12倍速	16倍速	5倍速	6倍速	12倍速	16倍速	5倍速	6倍速	12倍速	16倍速	5倍速	6倍速	16倍速
100-4	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.05</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.95</sub> ] <sub>11</sub>	S	S	A	A	B	B	A	A	S	S	A	A	S	S	A
100-5	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.1</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.9</sub> ] <sub>11</sub>	S	S	A	A	A	A	A	A	S	S	A	A	S	S	A
100-6	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.8</sub> ] <sub>11</sub>	S	A	A	B	A	A	A	A	S	A	A	A	S	A	B
100-7	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>11</sub>	A	A	B	B	A	S	S	S	A	A	A	B	A	A	B
100-8	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.4</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.6</sub> ] <sub>11</sub>	A	A	B	B	A	S	S	S	A	A	A	B	A	A	B
100-9	(GeTe) <sub>89</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>11</sub>	A	B	B	C	S	S	S	—	A	B	B	—	A	B	—
100-B	(GeTe) <sub>89</sub> (In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>11</sub>	C	C	C	C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100-A	(GeTe) <sub>89</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>11</sub>	S	S	S	S	C	C	C	C	S	S	S	S	S	S	S



[0163] 表2に示す様に、媒体番号100-4~8は、5倍速から16倍速までの範囲で使用できるものであった。媒体番号100-9については、16倍速の消去率がC評価であったが、他の線速度では、B以上の評価が得られたので、5倍速から12倍速で使用できるものであった。これに対し、 $y=1$ の組成の記録層を有する媒体番号100-Bの媒体については、5倍速から16倍速での消去率がC評価であった。このことから、 $M_2Te_3$ の割合が大きいと、記録層の結晶化速度が遅く、5倍速以上の線速度で使用できないことがわかった。また、 $M_2Te_3$ を含まない組成では、5倍速から16倍速までのすべての記録速度にて $\Delta ja$ がC評価であった。この組成の記録層は、結晶化速度が非常に早く、16倍速以下では使用できないことがわかった。同様の結果は、ランド記録の場合にも得られた。

[0164] また、媒体番号100-4~9について、使用可能な線速度における繰り返し記録性能も10万回まで評価した。その結果、 $In_2Te_3$ を添加したことによる相分離は生じなかった。また、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値は共に12%以下であり、画像ファイル用途には十分で、データファイル用途としても十分実用できるレベルにあった。

[0165] このように、上記式(3)で示され、 $M=In$ および $x=89$ であり、且つ $0 < y \leq 0.5$ を満たす材料を含む記録層を備えた情報記録媒体は、高い線速度および且つ最大線速度が最小線速度の2.4倍以上であるような線速度範囲にて、使用できることが確認された。すなわち、そのような材料を使用することにより、CAVの高速記録が可能となる優れた情報記録媒体が得られる。

[0166] (実施例3)

実施例3は、記録層104を、 $(GeTe)_{89}[(Ga_2Te_3)_y(Bi_2Te_3)_{1-y}]_{11}$  (mol%)で表される材料から実質的に成る層としたこと以外は、実施例2と同様にして、情報記録媒体の製造および評価を行った。その結果、実施例2と同様に、上記式(3)で示され、 $M=Ga$ および $x=89$ であり、且つ $0 < y \leq 0.5$ を満たす材料から成る記録層を形成すれば、CAVの高速記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0167] (実施例4)

実施例4は、記録層104を、 $(GeTe)_{89}[(Al_2Te_3)_y(Bi_2Te_3)_{1-y}]_{11}$  (mol%)で表さ

れる材料から実質的に成る層としたこと以外は、実施例2と同様にして、情報記録媒体の製造および評価を行った。その結果、実施例2と同様に、上記式(3)で示され、 $M = \text{Al}$ および $x = 89$ であり、且つ $0 < y \leq 0.5$ を満たす材料から成る記録層を形成すれば、CAVの高速記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0168] (実施例5)

実施例5では、Blu-ray Disc仕様の媒体を作製して実験を行った。具体的には、図2に示す情報記録媒体200を製造し、記録再生評価および信頼性評価を実施した。本実施例では、記録層の組成が異なる8種類の情報記録媒体(媒体番号200-1~8)を作製した。具体的には、これらの媒体において、記録層204は、 $(\text{GeTe})_{97} [(\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_3$  (mol%)で示され、 $y$ がそれぞれ0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7および0.8である材料から実質的に成るものであった。また、比較のために $M$ (即ち、 $M_2\text{Te}_3$ )を有しない材料から成る記録層204、および $\text{Bi}$ (即ち、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )を有しない記録層204を有する媒体200(媒体番号200-AおよびB)も準備した。記録再生評価並びに信頼性評価は、1倍速、2倍速、4倍速で実施した。以下に製造方法および評価方法を具体的に説明する。

[0169] 最初に、情報記録媒体200の製造方法について説明する。基板208として、案内溝(深さ20nm、グルーブ-グルーブ間の距離 $0.32 \mu\text{m}$ )が形成されたポリカーボネート基板(直径120mm、厚さ1.1mm)を準備し、図5に示すようなスパッタリング装置内に取り付けた。

[0170] 基板208の案内溝が形成された表面に、反射層207として $\text{Ag-Pd-Cu}$ から成る層を80nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第2の誘電体層206として $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成る層を20nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。この実施例では、第2の界面層205は設けずに、第2の誘電体層206の表面に記録層204を11nmの厚さとなるようにスパッタリングにより積層した。記録層204は、媒体ごとに記録層中の $\text{In}_2\text{Te}_3$ の割合(即ち、上記式の $y$ の値)が異なるように、スパッタリングターゲットの組成を調整して形成した。次に記録層204上に、第1の界面層203として $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成る層を5nmの厚さとなるように形成し、第1の誘電体層202として $(\text{ZnS})_{80} (\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)か

ら成る層を60nmの厚さとなるように形成した。媒体番号200-AおよびBの媒体はそれぞれ、記録層204を $(\text{GeTe})_{97}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)、および $(\text{GeTe})_{97}(\text{In}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)で示される材料から成る層として作製した。

[0171] 各層を形成したときのスパッタリング条件を説明する。反射層207のスパッタリング条件は、実施例1の反射層108のスパッタリング条件と同様とした。第2の誘電体層206は、直径100mmで厚さ6mmの $(\text{ZrO}_2)_{25}(\text{SiO}_2)_{25}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成るスパッタリングターゲットを用い、圧力0.13PaのArガス雰囲気で、高周波電源を用いて500Wの出力でスパッタリングして形成した。

[0172] 記録層204は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Te、BiおよびInを含むスパッタリングターゲットを用いて、圧力0.13PaのArガス雰囲気で、直流電源を用いて100Wの出力でスパッタリングして膜を形成した。

[0173] 第1の界面層203のスパッタリング条件は、実施例1の第1および第2の界面層103および105のそれと同様とした。第1の誘電体層202のスパッタリング条件は、実施例1の第1の誘電体層102および第2の誘電体層106のそれと同様とした。

[0174] 以上のようにして基板208の上に反射層207、第2の誘電体層206、記録層204、第1の界面層203および第1の誘電体層202を順次成膜した基板208をスパッタリング装置から取り出した。それから、第1の誘電体層202の表面に紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコート法で塗布した。塗布した樹脂の表面に、厚さ90 $\mu\text{m}$ の円盤状のアクリル系の樹脂から成るシートを密着させて、紫外線をシート側から照射して樹脂を硬化させ、カバー層201を形成した。カバー層201の厚さは、スピコート法で塗布する紫外線硬化性樹脂の厚さを10 $\mu\text{m}$ にして、全体として100 $\mu\text{m}$ とした。

[0175] カバー層の形成工程を終了した後、初期化工程を実施した。初期化工程においては、波長810nmの半導体レーザーを使って、情報記録媒体200の記録層204を、半径22~60mmの範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより初期化工程が終了し、媒体番号200-1~8の情報記録媒体200の作製が完了した。作製した媒体番号はいずれも、鏡面部反射率がRc約18%、Ra約3%であった。

[0176] 次に、記録再生評価方法について説明する。

情報記録媒体200に情報を記録するために、情報記録媒体200を回転させるスピンドルモータと、レーザ光209を発する半導体レーザを備えた光学ヘッドと、レーザ光209を情報記録媒体200の記録層204上に集光させる対物レンズとを具備した図6の構成の記録再生装置を用いた。情報記録媒体200の評価においては、波長405nmの半導体レーザと開口数0.85の対物レンズを使用し、25GB容量相当の記録を行った。情報記録媒体200は、1倍速(4.92m/秒、データ転送レート:36Mbps)、2倍速(9.84m/秒、72Mbps)、4倍速(19.68m/秒、144Mbps)の線速度となるように回転数を変え、記録した。記録した信号の再生評価は、1倍速相当で、0.35mWのレーザ光を照射して実施した。なお、再生評価条件は、1倍速より大きな線速度で実施してもよく、再生パワーも0.35mWよりも大きくしてもよい。平均ジッタ値(前端間ジッタと後端間ジッタとの平均値)を求める際のジッタ値の測定には、タイムインターバルアナライザーを用いた。本実施例のジッタ値は、リミット・イコライズド・ジッタ値(LEQジッタ値)を指す。

[0177] まず、ジッタ値を測定する条件を決めるために、ピークパワー(Pp)及びバイアスパワー(Pb)を以下の手順で設定した。レーザ光209を、高パワーレベルのピークパワー(mW)と低パワーレベルのバイアスパワー(mW)との間でパワー変調しながら情報記録媒体200に向けて照射して、2T(マーク長0.149 $\mu$ m)から8T(マーク長0.596 $\mu$ m)のランダム信号を記録層204の同一のグループ表面に10回記録した。記録した後、平均ジッタ値を測定した。

[0178] この方法による平均ジッタ値の測定を、バイアスパワーを一定の値に固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について実施し、平均ジッタ値が最小値になるピークパワーをPp1に設定した。ピークパワーをPp1に固定し、バイアスパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、平均ジッタ値が最小値になるバイアスパワーをPbに設定した。再び、バイアスパワーをPbに固定し、ピークパワーを種々変化させた各記録条件について平均ジッタ値を測定し、平均ジッタ値が最小値になるピークパワーをPpに設定した。例えば、媒体番号200-3の媒体において、得られたPpは、36Mbpsにおいては5mW、72Mbpsにおいては5.5mW、144Mbpsにおいては7.4mWであり、十分システムバランスがとれる値であった。また

、媒体番号200-3の媒体で得られたLEQジッタ値は、36Mbpsにおいては5.7%、72Mbpsにおいては5.9%、144Mbpsにおいては7.5%であり、十分システムバランスがとれる値であった。

[0179] 次に、消去率測定方法について説明する。上記のPpとPbとの間でパワー変調しながら、2Tの単一信号と9Tの単一信号を交互に計10回記録する。11回目に2T信号を記録し、スペクトラムアナライザーを用いて、2T信号の信号振幅(単位: dBm)を測定した。次に、12回目に9T信号を記録して、2T信号がどれだけ減衰したか測定した。この減衰量を消去率(単位: dB)と定義する。消去率が高い方が、記録層の結晶化速度が大きい。値としては、25dB以上が好ましい。消去率は、高線速度になるほど低下する。

[0180] 次に信頼性評価について説明する。信頼性評価は、記録した信号が高温条件下に置かれても保存されるかどうか、また、高温条件下に置かれた後も書き換えが可能かどうかを調べるために実施する。評価は、上記と同様の記録再生装置を用いて実施した。具体的な評価方法は次の通りである、まず、予め、上述の8種類の情報記録媒体200に、上記のようにして設定したPpとPbとの間でパワー変調しながら、ランダム信号を、1倍速、2倍速、4倍速の条件で、グループに複数トラック記録し、ジッタ値j(%)を測定した。温度80℃、相対湿度20%の恒温槽にこれらの媒体を100時間放置した後、取り出した。取り出した後、記録しておいた信号を再生してジッタ値ja(%)を測定した(記録保存性の評価)。また、記録していた信号に、PpとPbとの間でパワー変調しながら、1回オーバーライトしてジッタ値jo(%)を測定した(書換保存性の評価)。恒温槽に放置する前のジッタ値と放置した後のジッタ値を比較して、信頼性を評価する。 $\Delta ja = (ja - j)(\%)$ 、 $\Delta jo = (jo - j)(\%)$ とすると、 $\Delta ja$ および $\Delta jo$ が大きいほど、信頼性は低いといえる。記録保存性( $\Delta ja$ )は低倍速で記録した信号について低くなる傾向にあり、書換保存性( $\Delta jo$ )は高倍速で記録した信号について低くなる傾向にある。 $\Delta ja$ および $\Delta jo$ の両方が小さいほど、広い線速度範囲でより具合良く使用できる情報記録媒体である。

[0181] 8種類の情報記録媒体と比較例の情報記録媒体について、1、2、4倍速における消去率、 $\Delta ja$ 、 $\Delta jo$ の評価結果を表3に示す。表中、S、C、Aの意味はそれぞれ次

のとおりである。

消去率:

S 30dB以上

A 25dB以上30dB未満

B 20dB以上25dB未満

C 20dB未満

[0182]  $\Delta j_a$ および $\Delta j_o$ :

S 2%未満

A 2%以上3%未満

B 3%以上5%未満

C 5%以上

[0183] いずれの評価においても、「C」は、その線速度での使用が困難であることを示し、「B」〜「S」は使用可能であることを示す。「B」は好ましいこと(良)を意味し、「A」はより好ましいこと(優)を意味し、S評価はさらにより好ましいこと(秀)を意味する。

[0184] [表3]

媒体番号	記録層の組成 (mol%)	消去率			$\Delta ja$			$\Delta jo$		
		1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速
200-1	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.1}(Bi_2Te_3)_{0.9}]_3$	S	S	S	B	B	B	S	S	S
200-2	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.2}(Bi_2Te_3)_{0.8}]_3$	S	S	S	B	B	A	S	S	S
200-3	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.3}(Bi_2Te_3)_{0.7}]_3$	S	S	A	B	A	A	S	S	A
200-4	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.4}(Bi_2Te_3)_{0.6}]_3$	S	A	A	A	A	A	S	A	A
200-5	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.5}(Bi_2Te_3)_{0.5}]_3$	A	A	A	A	A	S	A	A	A
200-6	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.6}(Bi_2Te_3)_{0.4}]_3$	A	A	B	A	S	S	A	A	B
200-7	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.7}(Bi_2Te_3)_{0.3}]_3$	A	B	B	S	S	S	A	B	B
200-8	$(GeTe)_{97}[(In_2Te_3)_{0.8}(Bi_2Te_3)_{0.2}]_3$	B	B	B	S	S	S	B	B	B
200-A	$(GeTe)_{97}(In_2Te_3)_3$	C	C	C	—	—	—	—	—	—
200-B	$(GeTe)_{97}(Bi_2Te_3)_3$	S	S	S	C	C	C	S	S	S

[0185] 表3に示す様に、媒体番号200-1～8の媒体については、すべての線速度でB以上の評価が得られているので、1倍速から4倍速で利用できる。これに対し、媒体番号200-Bの媒体については、1倍速から4倍速の $\Delta ja$ がC評価であった。この媒体の記録層は、結晶化速度が非常に大きく、Blu-ray Disc仕様の4倍速以下では使

用できないことがわかった。一方、媒体番号200-Aの媒体については、1倍速から4倍速の消去率がC評価であった。即ち、この媒体の記録層は結晶化速度が低く、Blu-ray Disc仕様の1倍速以上では使用できないことがわかった。

[0186] 媒体番号200-1~8について、使用可能な線速度における繰り返し記録性能も1万回まで評価した。その結果、 $\text{In}_2\text{Te}_3$ を添加したことによる相分離は生じず、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値は共に9%以下であり、画像ファイル用途には十分で、データファイル用途としても十分実用できるレベルにあった。

[0187] このように、上記式(3)で示され、 $M=\text{In}$ および $x=97$ であり、且つ $0 < y \leq 0.8$ を満たす材料を含む記録層を備えた情報記録媒体は、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上であるような線速度範囲にて使用できることが確認された。すなわち、そのような材料を使用することにより、Blu-ray Disc仕様でも、CAV記録が可能となる優れた情報記録媒体が得られる。

[0188] (実施例6)

実施例6は、記録層204を、 $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_y(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_3$  (mol%)で表される材料から実質的に成る層として、情報記録媒体(媒体番号200-11~18)を製造したこと以外は、実施例5と同様にして、情報記録媒体の評価を行った。その結果、実施例5と同様に、式(3)で示され、 $M=\text{Ga}$ および $x=97$ であり、且つ $0 < y \leq 0.8$ を満たす材料を含む材料から成る記録層を形成すれば、CAV記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0189] (実施例7)

実施例7は、記録層204を、 $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_y(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_3$  (mol%)で表される材料から実質的に成る層として、情報記録媒体(媒体番号200-21~28)を製造したこと以外は、実施例5と同様にして、情報記録媒体の評価を行った。その結果、実施例5と同様に、上記式(3)で示され、 $M=\text{Al}$ および $x=97$ であり、且つ $0 < y \leq 0.8$ を満たす材料を含む材料から成る記録層を形成すれば、CAV記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0190] (実施例8)

実施例8では、Blu-ray Disc仕様で、且つ2つの情報層を有する図3に示すよう



な情報記録媒体300を製造し、記録再生評価および信頼性評価を実施した。本実施例では、第1の記録層304を、 $(\text{GeTe})_x [(\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_{100-x}$  (mol%)で示される材料、または $[(\text{SnTe})_z (\text{GeTe})_{1-z}]_x [(\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_{100-x}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を、 $(\text{GeTe})_x [(\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}]_{100-x}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。また、比較のために、第1の記録層304を $(\text{GeTe})_{97} (\text{In}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層をM(即ち、 $\text{M}_2\text{Te}_3$ )を含まない材料から実質的に成る層とした媒体(媒体番号300-A)を準備した。記録再生評価並びに信頼性評価は、実施例5と同様、1倍速、2倍速、4倍速で実施した。以下に製造方法および評価方法を具体的に説明する。

- [0191] 最初に、情報記録媒体300の製造方法について説明する。基板315として、実施例5の基板208と同様の材料から成る同じ形状を有するものを準備し、図5に示すようなスパッタリング装置内に取り付けた。
- [0192] 基板315の案内溝が形成された表面に、第2の反射層314としてAg-Pd-Cuから成る層を80nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第5の誘電体層313として $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{Ga}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成る層を17nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第3の界面層312は設けずに、第2の記録層311を11nmの厚さとなるようにスパッタリングにより積層した。媒体番号300-1~3において、第2の記録層311は、 $(\text{GeTe})_{97} [(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)で表される材料から実質的に成るように形成した。比較例である媒体300-Aにおいて、第2の記録層311は、 $(\text{GeTe})_{97} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)で表される材料から実質的に成る層とした。次に第2の記録層311上に、第2の界面層310として $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%)から成る層を5nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第4の誘電体層309として $(\text{ZnS})_{80} (\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%)から成る層を60nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。これにより、第2の情報層316が形成された。
- [0193] 次に、誘電体層309の表面に、案内溝を有する中間層308を25  $\mu\text{m}$ の厚さで形成した。中間層308の案内溝が形成された表面に、第3の誘電体層307として $\text{TiO}_2$ から成る層を20nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第1の反射層306と

してAg-Pd-Cuから成る層を10nmの厚さで形成し、第2の誘電体層305として $(\text{ZrO}_2)_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.25}(\text{Ga}_2\text{O}_3)_{0.50}$ (mol%)から成る層を10nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第1の記録層304を6nmの厚さとなるようにスパッタリングにより積層した。

[0194] 第1の記録層304は、媒体番号300-1においては、 $(\text{GeTe})_{0.97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$ (mol%)で示される材料から実質的に成り、媒体番号300-2においては、 $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{0.97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_3$ (mol%)で示される材料から実質的に成り、媒体番号300-3においては、 $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{0.97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.1}]_3$ (mol%)で示される材料から実質的に成るものであった。比較例である媒体300-Aにおいては、第1の記録層304は $(\text{GeTe})_{0.97}(\text{In}_2\text{Te}_3)_3$ (mol%)で示される材料から実質的に成るものであった。

[0195] 次に、第1の記録層304上に、第1の界面層303として $(\text{ZrO}_2)_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.25}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.50}$ (mol%)から成る層を5nmの厚さとなるように形成し、第1の誘電体層302として $(\text{nS})_{0.80}(\text{SiO}_2)_{0.20}$ (mol%)から成る層を40nmの厚さとなるように形成した。これにより、第1の情報層317が形成された。

[0196] 各層のスパッタリング条件および形成条件を説明する。第2の反射層314のスパッタリング条件は、実施例1の反射層108のそれと同様とした。第5の誘電体層313のスパッタリング条件は、実施例5の第2の誘電体層206のそれと同様とした。第2の記録層311は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Te、BiおよびInを含むスパッタリングターゲットを用いて、圧力0.13PaのArガス雰囲気、直流電源を用いて100Wの出力でスパッタリングして、膜を形成した。

[0197] 第2の界面層310のスパッタリング条件は、実施例1の第1および第2の界面層103および105のそれと同様とした。第2の誘電体層309のスパッタリング条件は、実施例1の第1の誘電体層102および第2の誘電体層106のそれと同様とした。

[0198] 以上のようにして第2の情報層316を形成した基板315を、スパッタリング装置から取り出した。

[0199] 次に、中間層308を、次の手順で形成した。まず、誘電体層309の表面に、紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコートにより塗布した。次に、中間層に形

成すべき案内溝と相補的である凹凸(深さ20nm、グルーブグルーブ間の距離0.32  $\mu$ m)を有するポリカーボネート基板の凹凸形成面を、紫外線硬化性樹脂に密着させた。その状態で紫外線を照射して樹脂を硬化させた後、凹凸を有するポリカーボネート基板を剥離した。それにより、基板315と同様の形状の案内溝が表面に形成された、硬化した樹脂から成る中間層308が形成された。

[0200] 中間層308まで形成した基板315を再びスパッタリング装置に配置して、中間層308の表面に第1の情報層317を形成した。

[0201] まず、中間層308上に、第3の誘電体層307を形成した。第3の誘電体層307は、直径100mmで厚さ6mmのTiO<sub>2</sub> スパッタリングターゲットを、Arガスと3%の酸素ガスを混合した圧力0.13Paの雰囲気で、高周波電源を用いて400Wの出力でスパッタリングして形成した。続いて、第1の反射層306を第2の反射層314のスパッタリング条件と同様の条件で形成した。第2の誘電体層305のスパッタリング条件は、第5の誘電体層313のそれと同様とした。第1の記録層304は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Te、InおよびBiを含むスパッタリングターゲットを、圧力0.13PaのArガス雰囲気、直流電源を用いて50Wの出力でスパッタリングして形成した。あるいは、第1の記録層304は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Sn、Te、InおよびBiを含むスパッタリングターゲットを用いて、圧力0.13PaのArガス雰囲気、直流電源を用いて50Wの出力でスパッタリングして形成した。ここで、第1の記録層304を形成する際のパワーは、膜厚が薄いので、膜厚精度を確保するために低くした。第1の界面層303のスパッタリング条件は、実施例1の第1および第2の界面層103および105のそれと同様とした。第1の誘電体層302のスパッタリング条件は、実施例1の第1の誘電体層102および第2の誘電体層106と同様とした。

[0202] 以上のようにして中間層308の上に第1情報層を形成した基板315を、スパッタリング装置から取り出した。

[0203] 次に、第1の誘電体層302の表面に紫外線硬化性樹脂をスピンコート法で塗布した。塗布した紫外線硬化性樹脂の表面に、円盤状のシートを密着させて、紫外線をシート側から照射して樹脂を硬化させ、カバー層301を形成した。紫外線硬化性樹脂の厚さは10  $\mu$ mであり、シートの厚さは65  $\mu$ mであって、カバー層301全体として

は75  $\mu$ mの厚さを有していた。

[0204] カバー層形成工程終了後、初期化工程を実施した。初期化工程においては、波長810nmの半導体レーザを使って、はじめに、第2の記録層311を初期化し、その後第1の記録層304を初期化した。いずれも半径22~60mmの範囲の環状領域内でほぼ全面に亘って結晶化させた。これにより初期化工程が終了し、媒体番号300-1~3およびAの情報記録媒体300の作製が完了した。作製した媒体はいずれも、第1の情報層317および第2の情報層316の両方の鏡面部反射率が、 $R_c$ 約6%、 $R_a$ 約1%であった。ここで、第2の情報層316の反射率は、第1の情報層317を通ったレーザ光で測定していることに留意されたい。また、第1の情報層317の光透過率は $T_c$ 約51%、 $T_a$ 約52%であった。各情報層の光透過率の測定は、それぞれの情報層を基板315上に作製して実施した。

[0205] 次に、記録再生評価方法について説明する。

情報記録媒体300に情報を記録するために、実施例5と同様に図6の構成の記録再生装置を用いた。情報記録媒体300の評価においては、波長405nmのレーザ光318と開口数0.85の対物レンズを使用し、第1の情報層317と第2の情報層316の各々に25GB容量相当の記録を行った。情報記録媒体300は、実施例5と同様に、1倍速、2倍速、4倍速の線速度で記録した。記録した信号の再生評価は、1倍速相当で、0.7mWのレーザ光を照射して実施した。なお、再生評価条件は、1倍速より大きな線速度で実施してもよく、再生パワーも0.7mWよりも大きくしてもよい。LEQジッタ値の測定には、タイムインターバルアナライザーを用いた。

[0206] ジッタ値を測定する条件を決めるために、ピークパワー( $P_p$ )及びバイアスパワー( $P_b$ )を、実施例5と同様の手順に従って設定した。媒体番号300-1の媒体について、第1の情報層317および第2の情報層316の $P_{pl}$ はいずれも、1倍速(36Mbps)においては約10mW、2倍速(72Mbps)においては約11mW、4倍速(144Mbps)においては約14mWであり、十分システムバランスがとれる値であった。また、媒体番号300-1の媒体について、得られたLEQジッタ値は、1倍速(36Mbps)においては第1の情報層317が7%、第2の情報層316が5.7%、2倍速(72Mbps)においては第1の情報層が7.5%、第2の情報層が6%、4倍速(144Mbps)においては第1の情

報層が8%、第2の情報層が6.5%であり、十分システムバランスがとれる値であった。

[0207] 消去率測定方法および信頼性評価は、実施例5と同様の手順で実施した。

[0208] 3種類の情報記録媒体と比較用の情報記録媒体について、1、2、4倍速における消去率、 $\Delta ja$ 、 $\Delta jo$ の評価結果を表4に示す。表中、S、C、Aの意味はそれぞれ、実施例5で説明したとおりである。ただし、“－”の条件は消去率が悪く、PpとPbが決定できず、記録保存性と書換保存性の評価ができなかったことを示す。

[0209] [表4]

媒体番号	情報層	第2の記録層の組成 (mol%)		消去率				Δja				Δjo			
		第1の記録層の組成 (mol%)		1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速			
300-1	第1	$(\text{GeTe})_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
	第2	$(\text{GeTe})_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
300-2	第1	$(\text{GeTe})_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
	第2	$[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
300-3	第1	$(\text{GeTe})_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
	第2	$[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{97}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_3$		S	S	A	A	A	S	S	A	A			
300-A	第1	$(\text{GeTe})_{97}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$		S	S	S	C	C	C	S	S	S			
	第2	$(\text{GeTe})_{97}(\text{In}_2\text{Te}_3)_3$		C	C	C	—	—	—	—	—	—			

- [0210] 表4に示す様に、媒体番号300-1~3の媒体について、すべての線速度でSまたはAの評価が得られているので、少なくとも1倍速から4倍速で利用できる。第1の記録層304にSnを含む媒体番号300-2および300-3については、式(4)における $z$ の値と $y$ の値を調整して、媒体番号300-1の媒体とほぼ同等の消去率、 $\Delta j_a$ 、 $\Delta j_o$ を得ることができた。この結果より、 $z$ の値は0.3以下が好ましく、この $z$ の範囲における $y$ の値は0.9以下が好ましいことがわかった。
- [0211] これに対し、媒体番号300-Aの媒体(比較例)については、第1の情報層の1~4倍速における消去率がC評価で、第2の情報層の1倍速~4倍速における $\Delta j_a$ がC評価であった。これは、第1の記録層を構成する $(\text{GeTe})_{97}(\text{In}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)の結晶化速度が不十分であり、第2の記録層を構成する $(\text{GeTe})_{97}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$  (mol%)の結晶化速度が大きすぎるためであると考えられる。
- [0212] 媒体番号300-1~3の媒体については、繰り返し記録性能も1万回まで評価した。その結果、 $\text{In}_2\text{Te}_3$ を添加したことによる相分離は生じず、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値は共に9%以下であり、画像ファイル用途には十分で、データファイル用途としても十分実用できるレベルにあった。
- [0213] このように、2つの情報層を有する情報記録媒体300においても、記録層に、上記式(3)または上記式(4)で示される材料で記録層を構成することにより、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲で利用できることが確認された。すなわち、本発明によれば、2層Blu-ray Disc仕様でも、CAV記録が可能となる優れた情報記録媒体が得られる。
- [0214] (実施例9)
- 実施例9においては、MとしてInの代わりにGaを含む材料を使用して、3種類の媒体(媒体番号300-4、5、6)を製造し、実施例8と同様にして、記録再生評価および信頼性評価を実施した。媒体番号300-4においては、第1の記録層304と第2の記録層311を共に、 $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-5においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_3$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)

で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-6においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.1}]_3$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)から実質的に成る層とした。

[0215] その結果、MとしてGaを用いても、実施例8と同様、2層Blu-ray Disc仕様の媒体であって、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲で使用され得る、CAV記録が可能な優れた情報記録媒体が得られることがわかった。

[0216] (実施例10)

実施例10においては、MとしてInの代わりにAlを含む材料を使用して、3種類の媒体(媒体番号300-7、8、9)を製造し、実施例8と同様にして、記録再生評価および信頼性評価を実施した。媒体番号300-7においては、第1の記録層304と第2の記録層311を共に $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-8においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_3$  (mol%)から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)から実質的に成る層とした。媒体番号300-9においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.1}]_3$  (mol%)から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{97}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_3$  (mol%)から実質的に成る層とした。

[0217] その結果、MとしてAlを用いても、実施例8と同様、2層Blu-ray Disc仕様の媒体であって、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲で使用され得る、CAV記録が可能な優れた情報記録媒体が得られることがわかった。

[0218] (実施例11)

実施例11では、基本的に実施例5と同様にして、Blu-ray Disc仕様の媒体を作製して実験を行った。具体的には、図2に示す情報記録媒体200を製造し、記録再生評価並びに信頼性評価を実施した。本実施例では、記録層204の組成が異なる5種類の情報記録媒体(媒体番号200-31~35)を作製した。具体的には、これらの媒体において、記録層204は、 $(\text{GeTe})_x[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_{100-x}$  (mol%)で示され、xがそれぞれ85、88、91、94、および98である材料から実質的に成るもの



であった。また、比較のためにM(即ち、 $M_2Te_3$ )を有しない材料から成る記録層204、およびBi(即ち、 $Bi_2Te_3$ )を有しない記録層204を有する媒体200(媒体番号200-CおよびD)も準備した。記録再生評価並びに信頼性評価は、1倍速、2倍速、4倍速で実施した。以下に、製造方法および評価方法について説明する。

[0219] 最初に、情報記録媒体200の製造方法について説明する。実施例5で使用了ものと同様の基板208を準備し、図5に示すようなスパッタリング装置内に取り付けた。基板208の案内溝形成側表面に、反射層207としてAg-Ga-Cuから成る層を80nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。次に、第2の誘電体層206として( $ZrO_2$ )<sub>25</sub>( $SiO_2$ )<sub>25</sub>( $In_2O_3$ )<sub>50</sub>(mol%)から成る層を20nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。この実施例においても第2の界面層205は設けずに、第2の誘電体層206の表面に記録層204を11nmの厚さとなるようにスパッタリングにより積層した。記録層204は、媒体ごとに記録層中のGeTeの割合(即ち、上記式のxの値)が異なるように、スパッタリングターゲットの組成を調整して形成した。第1の界面層203および第1の誘電体層202は、それぞれ実施例5で使用了ものと同様の材料を用いて、実施例5で作製した媒体におけるそれらの層と同じ厚さに形成した。媒体番号200-Cおよび200-Dの媒体はそれぞれ、記録層204を( $GeTe$ )<sub>93</sub>( $Bi_2Te_3$ )<sub>7</sub>(mol%)、および( $GeTe$ )<sub>93</sub>( $In_2Te_3$ )<sub>7</sub>(mol%)で示される材料から実質的に成る層として作製した。

[0220] 各層を形成したときのスパッタリング条件を説明する。反射層207のスパッタリングターゲットは、直径100mmで厚さ6mmのAg-Ga-Cuから成るスパッタリングターゲットを用い、圧力0.4PaのArガス雰囲気、直流電源を用いて200Wの出力でスパッタリングして形成した。第2の誘電体層206は、直径100mmで厚さ6mmの( $ZrO_2$ )<sub>25</sub>( $SiO_2$ )<sub>25</sub>( $In_2O_3$ )<sub>50</sub>(mol%)から成るスパッタリングターゲットを用い、圧力0.13PaのArガス雰囲気、高周波電源を用いて500Wの出力でスパッタリングして形成した。記録層204は、直径100mmで厚さ6mmの、Ge、Te、BiおよびInを含むスパッタリングターゲットを用いて、圧力0.13PaのArガス雰囲気、直流電源を用いて100Wの出力でスパッタリングして、膜を形成した。第1の界面層203および第1の誘電体層202のスパッタリング条件は、実施例5のそれらと同様とした。

- [0221] 以上のようにして基板208の上に反射層207、第2の誘電体層206、記録層204、第1の界面層203および第1の誘電体層202を順次成膜した基板208をスパッタリング装置から取り出した。それから、第1の誘電体層202の表面に紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコート法で塗布し、紫外線を当該樹脂側から照射して樹脂を硬化させ、カバー層201を $97\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。さらにカバー層201の表面に紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコート法で塗布し、紫外線を当該樹脂側から照射して樹脂を硬化させ、ハードコート層を $3\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。ハードコート層は傷や指紋から媒体を保護する機能を有する。本実施例において、カバー層201とハードコート層は、合わせて $100\mu\text{m}$ の厚さとなるように形成した。このようにして、カバー層形成工程を終了させた。
- [0222] カバー層の形成工程が終了した後、実施例5と同様の条件で初期化工程を実施した。これにより初期化工程が終了し、媒体番号200-31~35および200-CおよびDの情報記録媒体200の作製が完了した。作製した媒体はいずれも、鏡面部反射率が $R_c$ 約18%、 $R_a$ 約3%であった。
- [0223] 記録再生評価方法、消去率測定方法および信頼性評価方法は、実施例5と同様である。媒体番号200-33において、得られた $P_p$ は、1倍速(36Mbps)においては5.1mW、2倍速(72Mbps)においては5.5mW、4倍速(144Mbps)においては7.5mWであり、十分システムバランスがとれる値であった。また、得られたLEQジッタ値は、1倍速(36Mbps)においては5.6%、2倍速(72Mbps)においては5.8%、4倍速(144Mbps)においては6.5%であり、十分システムバランスがとれる値であった。
- [0224] 5種類の情報記録媒体と比較用の2種類の情報記録媒体について、1、2、4倍速における消去率、 $\Delta j_a$ 、 $\Delta j_o$ の評価結果を表5に示す。表中、S、C、Aの意味はそれぞれ、実施例5に関連して説明したとおりである。

[表5]

媒体番号	記録層の組成 (mol%)	消去率				$\Delta ja$			$\Delta jo$		
		1倍速	2倍速	4倍速		1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速
200-31	(GeTe) <sub>85</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>15</sub>	S	S	S		B	B	B	S	S	S
200-32	(GeTe) <sub>88</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>12</sub>	S	S	A		B	B	A	S	S	A
200-33	(GeTe) <sub>81</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>9</sub>	A	A	A		A	A	A	A	A	A
200-34	(GeTe) <sub>84</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>6</sub>	A	A	A		A	A	A	A	A	A
200-35	(GeTe) <sub>88</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.3</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.7</sub> ] <sub>2</sub>	A	A	B		A	A	S	A	A	B
200-C	(GeTe) <sub>93</sub> (In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	C	C	C		-	-	-	-	-	-
200-D	(GeTe) <sub>93</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	S	S	S		C	C	C	S	S	S

[0225] 表5に示す様に、媒体番号200-31~35については、すべての線速度でB以上の評価が得られているので、1倍速から4倍速で利用できる。このように、反射層207および誘電体層206の材料を変えても、 $(\text{GeTe})_x[(\text{In}_2\text{Te}_3)_2(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3]_{1-y}(\text{m})_{100-x}$

01%)で表され、 $85 \leq x \leq 98$ の範囲を満たす材料で記録層204を構成した媒体は、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲で使用できることが確認された。

[0226] 媒体番号200-31~35の媒体については、繰り返し記録性能も1万回まで評価した。その結果、媒体番号200-31~35は、 $\text{In}_2\text{Te}_3$ を添加したことによる相分離は生じず、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値は共に9%以下であり、画像ファイル用途には十分で、データファイル用途としても十分実用できるレベルにあった。

[0227] (实施例12)

実施例12においては、MとしてInの代わりにGaを含む、 $(\text{GeTe})_x [(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.3} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_{100-x}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る記録層204を備えた、5種類の媒体(媒体番号200-41~45)を製造し、実施例11と同様の評価を行った。その結果、実施例11と同様に、上記式(3)で示され、 $M=\text{Ga}$ であり、 $85 \leq x \leq 98$ を満たす材料から成る記録層を形成すれば、CAV記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0228] (实施例13)

実施例13においては、MとしてInの代わりにAlを含む、 $(\text{GeTe})_x[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.3}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.7}]_{100-x}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る記録層204を備えた、5種類の媒体(媒体番号200-51~55)を製造し、実施例11と同様の評価を行った。その結果、実施例11と同様に、上記式(3)で示され、 $M=\text{Al}$ であり、 $85 \leq x \leq 98$ を満たす材料から成る記録層を形成すれば、CAV記録が可能な良好な媒体が得られることがわかった。

[0229] (实施例14)

実施例14では、基本的に実施例8と同様にして、Blu-ray Disc仕様の媒体を作製して実験を行った。具体的には、2つの情報層を有する図3に示すような情報記録媒体300を3種類(媒体番号300-11~13)製造し、記録再生評価および信頼性評価を実施した。本実施例では、第1の記録層304を、 $(\text{GeTe})_x (\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_z$  (mol%)で示される材料、または $[(\text{SnTe})_z (\text{GeTe})_{1-z}] [(\text{In}_2\text{Te}_3)_x (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_y]$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を、 $(\text{GeTe})_x (\text{In}_2\text{Te}_3)_y (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_z$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。

$\text{GeTe}) \left[ (\text{In}_2\text{Te}_3)_x (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y} \right]_{100-x}$  (mol%) で示される材料から成る層とした。また、比較のために、第1の記録層304を  $(\text{GeTe})_{93} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_7$  (mol%) で示される材料から成る層とし、第2の記録層311を式  $(\text{GeTe})_{93} (\text{In}_2\text{Te}_3)_7$  (mol%) で示される材料から成る層とした媒体300 (媒体番号300-B) を準備した。記録再生評価並びに信頼性評価は、実施例8と同様、1倍速、2倍速、4倍速で実施した。以下に、製造方法および評価方法について説明する。

[0230] 最初に、情報記録媒体300の製造方法について説明する。実施例8で使したものと同様の基板315を準備し、図5に示すようなスパッタリング装置内に取り付けた。基板315の案内溝形成側表面に、反射層314としてAg-Ga-Cuから成る層を80nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。次に第5の誘電体層313として  $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{In}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%) から成る層を17nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成した。この実施例においても第3の界面層312は設けずに、第5の誘電体層313の上に第2の記録層311を11nmの厚さとなるように積層した。第2の記録層311は、 $(\text{GeTe})_{93} \left[ (\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5} \right]_7$  (mol%) で表される材料から実質的に成るように形成した。比較例である媒体300-Bにおいて、第2の記録層311は、式  $(\text{GeTe})_{93} (\text{In}_2\text{Te}_3)_7$  (mol%) で表される材料から成る層とした。第2の界面層310および第4の誘電体層309は、それぞれ実施例8で使したものと同様の材料を用いて、実施例8で作製した媒体におけるそれらの層と同じ厚さに形成した。これにより、第2の情報層316が形成された。

[0231] 次に、第4の誘電体層309の表面に、案内溝を有する中間層308を25  $\mu\text{m}$  の厚さで形成した。中間層308の案内溝形成側表面に、第3の誘電体層307として  $\text{TiO}_2$  から成る層を20nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第1の反射層306としてAg-Ga-Cuから成る層を10nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第2の誘電体層305として  $(\text{ZrO}_2)_{25} (\text{SiO}_2)_{25} (\text{In}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%) から成る層を10nmの厚さとなるようにスパッタリングにより形成し、第1の記録層304を6nmの厚さとなるように形成した。

[0232] 第1の記録層304は、媒体番号300-11においては、 $(\text{GeTe})_{93} \left[ (\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5} (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5} \right]_7$  (mol%) で示される材料から実質的に成り、媒体番号300-12において

は、 $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{93}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_7$  (mol%) で表される材料から実質的に成り、媒体番号300-13においては、 $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{93}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.1}]_7$  (mol%) で表される材料から実質的に成るものであった。比較例である媒体番号300-Bにおいては、第1の記録層304は $(\text{GeTe})_{93}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_7$  (mol%) で表される材料から実質的に成るものであった。

[0233] 次に、実施例8と同様に、第1の記録層304上に、第1の界面層303として $(\text{ZrO}_2)_2$   
 $(\text{SiO}_2)_{25}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}$  (mol%) から成る層を5nmの厚さとなるように形成し、第1の誘電体層302として $(\text{ZnS})_{80}(\text{SiO}_2)_{20}$  (mol%) から成る層を40nmの厚さとなるように形成した。これにより、第1の情報層317が形成された。

[0234] 各層のスパッタリング条件および形成条件を説明する。反射層314のスパッタリング条件は、実施例11の反射層207のそれと同様とした。第5の誘電体層313のスパッタリング条件は、実施例11の第2の誘電体層206のそれと同様とした。第2の記録層311のスパッタリング条件は、実施例8における第2の記録層311のスパッタリング条件と同様とした。第2の界面層310のスパッタリング条件は、実施例1の第1および第2の界面層103および105のそれと同様とした。第2の誘電体層309のスパッタリング条件は、実施例1の第1の誘電体層102および第2の誘電体層106と同様の条件で形成した。

[0235] 以上のようにして第2の情報層316を形成した基板315を、スパッタリング装置から取り出す。

[0236] 次に、中間層308を、実施例8と採用した手順と同様の手順で形成した。中間層308まで形成した基板315を再びスパッタリング装置に配置して、中間層308の表面に第1の情報層317を形成した。

[0237] まず、中間層308上に、第3の誘電体層307を形成する。第3の誘電体層307のスパッタリング条件は、実施例8における第3の誘電体層307のそれと同様とした。続いて、第2の反射層306を、実施例11における反射層207のスパッタリング条件と同様の条件で形成した。第2の誘電体層305のスパッタリング条件は、本実施例における第5の誘電体層313のそれと同様の条件とした。第1の記録層304は、実施例8における第1の記録層304のスパッタリング条件と同様の条件で形成した。第1の界面層3

03は、実施例1における第1および第2界面層103および105のスパッタリング条件と同様の条件で形成した。第1の誘電体層302は、実施例1における第1の誘電体層102および第2の誘電体層106のスパッタリング条件と同様の条件で形成した。

[0238] 以上のようにして中間層308の上に第1情報層を形成した基板315を、スパッタリング装置から取り出す。それから、第1の誘電体層302の表面に紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコート法で塗布し、紫外線をこの樹脂の側から照射して樹脂を硬化させ、カバー層301を72  $\mu$ mの厚さとなるように形成した。さらにカバー層301の表面に紫外線硬化性樹脂であるアクリル系の樹脂をスピコート法で塗布し、紫外線をこの樹脂側から照射して樹脂を硬化させ、ハードコート層を3  $\mu$ mの厚さとなるように形成した。本実施例では、カバー層301とハードコート層を合わせた厚さを75  $\mu$ mとした。このようにして、カバー層形成工程を終了させた。

[0239] カバー層の形成工程が終了した後、実施例8と同様の条件で初期化工程を実施した。これにより初期化工程が終了し、媒体番号300-11~13および300-Bの情報記録媒体300の作製が完了した。作製した媒体はいずれも、第1の情報層317および第2の情報層316の両方の鏡面部反射率が、Rc約6%、Ra約1%であった。実施例8と同様、第2の情報層316の反射率は、第1の情報層317を通ったレーザ光で測定していることに留意されたい。また、第1の情報層317の光透過率はTc約51%、Ta約52%であった。実施例8と同様、各情報層の光透過率の測定は、それぞれの情報層を基板315上に作製して実施した。

[0240] 記録再生評価方法、消去率測定方法および信頼性評価については、実施例8と同様の条件である。媒体番号300-11について、第1の情報層317および第2の情報層316のPpはいずれも、1倍速(36Mbps)においては約10mW、2倍速(72Mbps)においては約11mW、4倍速(144Mbps)においては約14mWであり、十分システムバランスがとれる値であった。また、得られたLEQジッタ値は、1倍速(36Mbps)においては第1の情報層317が7.1%、第2の情報層316が5.8%、2倍速(72Mbps)においては第1の情報層が7.4%、第2の情報層が5.9%、4倍速(144Mbps)においては第1の情報層が8.0%、第2の情報層が6.5%であり、十分システムバランスがとれる値であった。

[0241] 3種類の情報記録媒体と比較用の情報記録媒体について、1、2、4倍速における消去率、 $\Delta ja$ 、 $\Delta jo$ の評価結果を表6に示す。表中、S、C、Aの意味はそれぞれ、実施例5に関連して説明したとおりである。ただし、“－”の条件は消去率が悪く、PpとPbが決定できず、記録保存性と書換保存性の評価ができなかったことを示す。

[0242] [表6]



媒体番号	情報層	第2の記録層の組成 (mol%)	消去率				$\Delta ja$				$\Delta jo$			
			1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	4倍速	1倍速	2倍速	1倍速	2倍速	4倍速	1倍速
300-11	第1	(GeTe) <sub>83</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	A	A	A	S	A	A	S	A	A	A
	第2	(GeTe) <sub>83</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	A	A	A	S	A	A	S	A	A	A
300-12	第1	(GeTe) <sub>83</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	A	A	A	S	A	A	S	A	A	A
	第2	[(SnTe) <sub>0.1</sub> (GeTe) <sub>0.9</sub> ] <sub>93</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	A	A	A	S	A	A	S	A	A	A
300-13	第1	(GeTe) <sub>83</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	A	A	A	S	A	A	S	A	A	A
	第2	[(SnTe) <sub>0.3</sub> (GeTe) <sub>0.7</sub> ] <sub>93</sub> [(In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> ] <sub>7</sub>	S	S	S	A	A	S	A	A	S	A	A	A
300-B	第1	(GeTe) <sub>83</sub> (In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	C	C	C	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	第2	(GeTe) <sub>83</sub> (Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>	S	S	S	C	C	C	S	S	S	S	S	S

[0243] 表6に示す様に、媒体番号300-11~13について、すべての線速度でSまたはAの評価が得られているので、少なくとも1倍速から4倍速で利用できる。第1の記録層304がSnを含む媒体番号300-12および300-13は、式(4)における $z$ の値と $y$ の値を調整して、媒体番号300-11とほぼ同等の消去率、 $\Delta j_a$ 、 $\Delta j_o$ の性能を得ることができた。この結果からも、 $z$ の値は0.3以下が好ましく、この $z$ の範囲における $y$ の値は0.9以下が好ましいことがわかった。これに対し、媒体番号300-Bの媒体(比較例)はいずれの速度でも、実施例8の媒体番号300-Aの媒体と同様、C評価であり、実用性のないものであった。

[0244] 媒体番号300-11~13については、繰り返し記録性能も1万回まで評価した。その結果、 $\text{In}_2\text{Te}_3$ を添加したことによる相分離は生じず、前端間のジッタ値および後端間のジッタ値は共に9%以下であり、画像ファイル用途には十分で、データファイル用途としても十分実用できるレベルにあった。

[0245] このように、第2の反射層314、第1の反射層306、第5の誘電体層313、および第2の誘電体層305の材料を変えても、上記式(3)または上記式(4)で示される材料で記録層を構成することにより、少なくとも1倍速から4倍速で利用できることが確認された。

[0246] (実施例15)

実施例15においては、MとしてInの代わりにGaを含む材料を使用して、3種の媒体(媒体番号300-14、15、16)を製造し、実施例14と同様にして、記録再生評価および信頼性評価を実施した。媒体番号300-14においては、第1の記録層304と第2の記録層311を共に、 $(\text{GeTe})_{93}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-15においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{93}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{93}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-16においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{93}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.1}]_7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{93}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.5}]_7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。

[0247] その結果、MとしてGaを用いても、実施例14と同様、2層Blu-ray Disc仕様の媒体であって、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲以上で使用され得る、CAV記録が可能な優れた情報記録媒体が得られることがわかった。

[0248] (実施例16)

実施例16においては、MとしてInの代わりにAlを含む材料を使用して、3種類の媒体(媒体番号300-17、18、19)を製造し、実施例14と同様にして記録再生評価および信頼性評価を実施した。媒体番号300-17においては、第1の記録層304と第2の記録層311を共に $(\text{GeTe})_{93}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.5}7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-18においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.1}(\text{GeTe})_{0.9}]_{93}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.5}7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{93}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.5}7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。媒体番号300-19においては、第1の記録層304を $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{93}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.9}17$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とし、第2の記録層311を $(\text{GeTe})_{93}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.5}7$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。

[0249] その結果、MとしてAlを用いても、実施例14と同様、2層Blu-ray Disc仕様の媒体であって、最大線速度が最小線速度の2.4倍以上である線速度範囲以上で使用され得る、CAV記録が可能な優れた情報記録媒体が得られることがわかった。

[0250] (実施例17)

実施例17においては、ICP発光分光分析法により、 $\text{Ge}_{40.0}\text{Bi}_{5.6}\text{Te}_{52.0}\text{In}_{2.4}$  (原子%) (計算により $(\text{GeTe})_{91}[(\text{InTe})_2(\text{BiTe})_3]_{0.3}9$  (mol%)と換算される)で示される材料から成ると判断された記録膜を、X線マイクロアナリシス法(X-ray microanalysis)により組成分析した。ICP発光分光分析法による分析方法は、先に実施例1において説明したとおりである。X線マイクロアナリシス法による組成分析は、日本電子(株)製のJXA8900Rを使用して実施した。

[0251] 具体的には、ICP発光分光分析により、Ge、Bi、TeおよびInに関して、 $\text{Ge}_{40.2}\text{Bi}_{5.5}\text{Te}_{52.0}\text{In}_{2.3}$  (原子%)の組成を有すると判断された膜を形成するときに採用した条件と同じ条件で形成した膜の組成を、X線マイクロアナリシス法により分析した。その結

果、この膜は、4つの元素に関して、 $\text{Ge}_{40.4}\text{Bi}_{5.5}\text{Te}_{51.9}\text{In}_{2.2}$  (原子%)の組成を有すると判断された。2つの分析方法による測定結果には有意差がなく、本発明の情報記録媒体の記録層の組成分析方法として、いずれの方法を採用してもよいことがわかった。

[0252] ここでは、元素の定量分析法としてICP発光分光分析法およびX線マイクロアナリシス法を用いた。その他の分析方法としては、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy)、および二次イオン質量分析法 (Secondary ion mass spectroscopy) があり、いずれの方法によっても同様の定量分析が可能である。

[0253] (実施例18)

実施例18は、実施例17と同様の測定を、ICP発光分光分析により $\text{Ge}_{32.4}\text{Sn}_{13.9}\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{50.7}\text{Al}_{1.5}$  (原子%) ( $[(\text{SnTe})_{0.3}(\text{GeTe})_{0.7}]_{97}[(\text{AlTe})_2(\text{BiTe})_2]_3$  (mol%)と換算される)で示される材料から成ると判断された膜について実施した。具体的には、ICP発光分光分析により、Ge、Sn、Bi、TeおよびAlに関して、 $\text{Ge}_{32.6}\text{Sn}_{14.0}\text{Bi}_{1.4}\text{Te}_{50.6}\text{Al}_{1.4}$  (原子%)の組成を有すると判断された膜を形成する際に採用した条件と同じ条件で形成した膜の組成をX線マイクロアナリシス法により分析した。その結果、この膜は、5つの元素に関して $\text{Ge}_{32.4}\text{Sn}_{13.8}\text{Bi}_{1.5}\text{Te}_{50.8}\text{Al}_{1.5}$  (原子%)の組成を有すると判断された。したがって、Snを含む記録層についても、その組成分析の方法として、ICP発光分光分析法およびX線マイクロアナリシス法のいずれを採用してもよいことがわかった。

[0254] (実施例19)

実施例19は、実施例1で試作した情報記録媒体100-2と実質的に同じ情報記録媒体100-2(2)を試作して、記録層104の組成分析を行った。記録層104は、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{GaTe})_2(\text{BiTe})_3]_{11}$  (mol%) ( $\text{Ge}_{38.2}\text{Bi}_{8.5}\text{Te}_{52.4}\text{Ga}_{0.9}$  (原子%))と換算される)で示される材料から成る膜を形成するためのスパッタリングターゲットを用いて形成され、膜厚は7nmであった。組成分析のための試料の準備は次の手順で行った。情報記録媒体100-2(2)をFIB (Focused Ion Beam) 加工して、断面をスライスし、試料片を準備した。次に、試料片を、透過電子顕微鏡で観察しながら、断面に電子ビームをあて検出される元素を分析した。分析は、透過電子顕微鏡として、

日本電子製4000EXを使用し、元素分析を日立製作所製HF-2200を用いて実施した。その結果、記録層の部分について得られた元素組成は $\text{Ge}_{38}\text{Bi}_9\text{Te}_{52}\text{Ga}_1$  (原子%)となった。この結果より、情報記録媒体とした後に、透過電子顕微鏡を用いて記録層を分析する方法によっても、記録層の組成分析を実施できることがわかった。情報記録媒体中の記録層の組成を分析する方法としては、例えば、情報記録媒体の端面にカッターの刃を入れて、基板101とダミー基板110を剥がし、記録層104または他の層を露出させて、オージェ電子分光法もしくは二次イオン質量分析法により測定する方法がある。この方法を使用する場合、記録層が露出していないときには、表面から順に、深さ方向の元素組成の変化を測定して、記録層に相当する範囲の深さの元素組成から、記録層の組成を決定することができる。

[0255] (実施例20)

図4に、電気的手段によって情報を記録する情報記録媒体とそれに記録するシステムを示す。実施例20は、図4に示す情報記録媒体400の記録層に本発明の記録層を用いて、電氣的エネルギーを印加して記録する実験を行った。情報記録媒体400は、いわゆるメモリである。

[0256] 本実施例の情報記録媒体400は次のようにして作製した。まず、表面を窒化処理した、長さ5mm、幅5mm及び厚さ1mmのSi基板401を準備した。この基板401の上に、Auの下部電極402を1mm×1mmの領域に厚さ0.1 $\mu\text{m}$ で形成した。下部電極402の上に、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{InTe})_2(\text{BiTe})_3]_{11}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る記録層403を1mm×1mmの領域に厚さ0.1 $\mu\text{m}$ となるように形成し、Auの上部電極404を0.6mm×0.6mmの領域に厚さ0.1 $\mu\text{m}$ で形成した。

[0257] 下部電極402、記録層403、及び上部電極404はいずれも、スパッタリング法で形成した。これらのスパッタリングは、基板401を成膜装置に取り付けて順次実施した。まず、基板401の表面に下部電極402を、Auのスパッタリングターゲット(直径100mm、厚さ6mm)を用いて、パワーを200Wとして、圧力0.13PaのArガス雰囲気中で直流スパッタリングにより、形成した。続いて、下部電極402上に記録層403を、Ge、In、BiおよびTeを含むスパッタリングターゲット(直径100mm、厚さ6mm)を用いて、パワーを100Wとして、圧力0.13PaのArガス雰囲気中で直流スパッタリングにより

形成した。続いて、記録層403上に、上部電極404を、Auのスパッタリングターゲット（直径100mm、厚さ6mm）を用いて、パワーを200Wとして、圧力0.13PaのArガス雰囲気中で直流スパッタリングにより形成した。

[0258] 以上のようにして製造した情報記録媒体400に電気的エネルギーを印加することによって記録層403にて可逆的相変化が起こることを、図4に示すシステムにより確認した。図4に示すように、2つの印加部409を下部電極402及び上部電極404にAuリード線でそれぞれボンディングすることによって、印加部409を介して電気的書き込み／読み出し装置411を情報記録媒体（メモリ）400に接続した。この電気的書き込み／読み出し装置411において、下部電極402と上部電極404に各々接続されている印加部409の間には、パルス発生部405がスイッチ408を介して接続され、また、抵抗測定器406がスイッチ407を介して接続されていた。抵抗測定器406は、抵抗測定器406によって測定される抵抗値の高低を判定する判定部410に接続された。パルス発生部405によって印加部409を介して上部電極404及び下部電極402の間に電流パルスを流し、下部電極402と上部電極404との間の抵抗値を抵抗測定器406によって測定し、この抵抗値の高低を判定部410で判定した。記録層403の相変化によって抵抗値は変化する。

[0259] 本実施例の場合、記録層403の融点は600℃、結晶化温度は180℃、結晶化時間は50nsであった。下部電極402と上部電極404の間の抵抗値は、記録層403が非晶質状態では1000Ω、結晶状態では20Ωであった。記録層403が非晶質状態（即ち高抵抗状態）のとき、下部電極402と上部電極404の間に、20mA、60nsの電流パルスを印加したところ、下部電極402と上部電極404の間の抵抗値が低下し、記録層403が非晶質状態から結晶状態に転移した。次に、記録層403が結晶状態（即ち低抵抗状態）のとき、下部電極402と上部電極404の間に、200mA、20nsの電流パルスを印加したところ、下部電極402と上部電極404の間の抵抗値が上昇し、記録層403が結晶状態から非晶質状態に転移した。すなわち、可逆的相変化が確認された。さらに、100ns以下の高速転移が可能であり、高速メモリが得られた。

[0260] 以上の結果から、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{In}_{2/3}\text{Te}_{1/3})_{0.1}(\text{Bi}_{2/3}\text{Te}_{1/3})_{0.9}]_{11}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る膜は、電気的エネルギーを付与することによって、相変化し得るこ

とがわかった。よって、この膜を記録層403として含む情報記録媒体400が、電気的エネルギーの印加により情報を高速記録消去する機能を有することを確認できた。

[0261] 本実施例では記録層403を、 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$  (mol%)で示される材料から実質的に成る層とした。 $(\text{GeTe})_{89}[(\text{Ga}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$  (mol%)および $(\text{GeTe})_{89}[(\text{Al}_2\text{Te}_3)_{0.1}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}]_{11}$  (mol%)で示される材料から成る層を記録層として同様のメモリを構成した場合でも、同様に、高速可逆的相変化が生じることが確認された。また、情報記録媒体400を複数個つないでメモリ容量を増やすこと、ならびにアクセス機能及びスイッチング機能を向上させることも可能である。

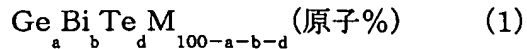
[0262] 以上、種々の実施例を通じて本発明の情報記録媒体について説明してきたように、本発明は、光学的手段で記録する情報記録媒体及び電気的手段で記録する情報記録媒体のいずれにも適用することができる。即ち、記録層を、 $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系材料に $\text{Me}_2\text{Te}_3$ と添加した $\text{Ge}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{M}$ 系材料またはこれにさらに $\text{Sn}-\text{Te}$ を添加した $\text{Ge}-\text{Sn}-\text{Te}-\text{Bi}-\text{M}$ 系材料で構成することによって、これまで実現されなかった、高線速度且つ広い線速度範囲において、高い消去性能と優れた記録保存性を有する情報記録媒体が得られる。

#### 産業上の利用可能性

[0263] 本発明の情報記録媒体は、優れた性能を呈する記録層を有し、大容量な光学的情報記録媒体として、DVD-RAMディスク、DVD-RWディスク、DVD+RWディスク、および書換型Blu-ray Disc等に有用である。さらに、電気的情報記録媒体として、電気的な高速スイッチング素子としても有用である。

## 請求の範囲

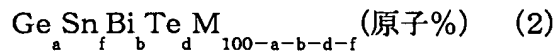
- [1] 可逆的相変化を生じ得る記録層を含む情報記録媒体であって、当該記録層がGe、Bi、Te及び元素Mを含み、下記の式(1):



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b及びdは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ を満たす)

で示されるGe-Bi-Te-M系材料を含む、情報記録媒体。

- [2] 前記記録層がさらにSnを含み、下記の式(2):

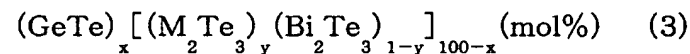


(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b、d及びfは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $0 < f \leq 15$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ 、 $82 < a+b+d+f < 100$ を満たす)

で示されるGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含む、請求項1に記載の情報記録媒体

。

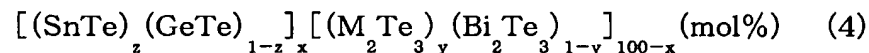
- [3] 前記Ge-Bi-Te-M系材料が、下記の式(3):



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、x及びyは、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ を満たす)

で示される、請求項1に記載の情報記録媒体。

- [4] 前記Ge-Sn-Bi-Te-M系材料が、下記の式(4):



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、x、y及びzは、 $80 \leq x < 100$ 、 $0 < y \leq 0.9$ 、 $0 < z \leq 0.3$ を満たす)

で示される、請求項2に記載の情報記録媒体。

- [5] 式(3)において、xおよびyが、 $80 \leq x \leq 91$ 、且つ $y \leq 0.5$ を満たす、請求項3に記載の情報記録媒体。

- [6] 式(3)において、xおよびyが、 $85 \leq x \leq 98$ 、且つ $y \leq 0.8$ を満たす、請求項3に記載の情報記録媒体。



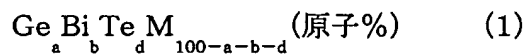
- [7] 式(4)において、 $x$ が、 $80 \leq x \leq 91$ を満たす、請求項4に記載の情報記録媒体。
- [8] 式(4)において、 $x$ が、 $85 \leq x \leq 98$ を満たす、請求項4に記載の情報記録媒体。
- [9] 2つ以上の情報層を含み、当該情報層のうち少なくとも1つの情報層が、前記Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層を有する、請求項1に記載の情報記録媒体。
- [10] 2つ以上の情報層を含み、当該情報層のうち少なくとも1つの情報層が、前記Ge-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層を有する請求項2に記載の情報記録媒体。
- [11] 基板、第1の誘電体層、前記Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層、第2の誘電体層、光吸収補正層および反射層を少なくとも含み、且つこれらの層がこの順に基板の一方の表面に形成されている、請求項1に記載の情報記録媒体。
- [12] 基板、第1の誘電体層、前記Ge-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層、第2の誘電体層、光吸収補正層および反射層を少なくとも含み、且つこれらの層がこの順に基板の一方の表面に形成されている、請求項2に記載の情報記録媒体。
- [13] 基板、反射層、第2の誘電体層、前記Ge-Bi-Te-M系材料を含む記録層、および第1の誘電体層を少なくとも含み、かつこれらの層がこの順に基板の一方の面に形成されている、請求項1に記載の情報記録媒体。
- [14] 基板、反射層、第2の誘電体層、前記Ge-Sn-Bi-Te-M系材料を含む記録層、および第1の誘電体層を少なくとも含み、かつこれらの層がこの順に基板の一方の面に形成されている、請求項2に記載の情報記録媒体。
- [15] 前記第1の誘電体層の膜厚が100nm以上180nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層2の膜厚が20nm以上60nm以下である、請求項11に記載の情報記録媒体。  
。
- [16] 前記第1の誘電体層の膜厚が100nm以上180nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層2の膜厚が20nm以上60nm以下である、請求項12に記載の情報記録媒体。  
。
- [17] 前記第1の誘電体層の膜厚が10nm以上100nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層の膜厚が3nm以上50nm以下である請求項13に記載の情報記録媒体。
- [18] 前記第1の誘電体層の膜厚が10nm以上100nm以下であり、且つ前記第2の誘電体層の膜厚が3nm以上50nm以下である請求項14に記載の情報記録媒体。

- [19] 波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項11に記載の情報記録媒体。
- [20] 波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項12に記載の情報記録媒体。
- [21] 波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項13に記載の情報記録媒体。
- [22] 波長が650～670nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項14に記載の情報記録媒体。
- [23] 波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項11に記載の情報記録媒体。
- [24] 波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項12に記載の情報記録媒体。
- [25] 波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項13に記載の情報記録媒体。
- [26] 波長が395～415nmであるレーザ光を用いて情報を記録および再生する請求項14に記載の情報記録媒体。
- [27] 情報記録媒体の製造方法であって、記録層を形成する工程が、Ge、Bi、Te、および元素Mを含むスパッタリングターゲットを用いて、下記の式(1)：
- $$\text{Ge}_a \text{Bi}_b \text{Te}_d \text{M}_{100-a-b-d} \quad (\text{原子}\%) \quad (1)$$
- (式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b及びdは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ を満たす)で示される材料を含む記録層が形成されるように、スパッタリングすることを含む、情報記録媒体の製造方法。
- [28] 前記スパッタリングターゲットが、さらにSnを含み、前記スパッタリングを、下記の式(2)：
- $$\text{Ge}_a \text{Sn}_f \text{Bi}_b \text{Te}_d \text{M}_{100-a-b-d-f} \quad (\text{原子}\%) \quad (2)$$
- (式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b、d及びfは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $0 < f \leq 15$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ 、 $82$

$<a+b+d+f<100$ を満たす)

で示される材料を含む記録層が形成されるように実施する、請求項27に記載の情報記録媒体の製造方法。

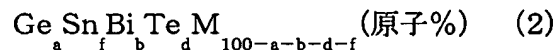
- [29] 記録層を含む情報記録媒体を回転させるスピンドルモータと、レーザ光を発する半導体レーザを備えた光学ヘッドと、当該レーザ光を当該記録層上に集光させる対物レンズとを含む情報記録媒体の記録再生装置であって、当該記録層が、下記の式(1):



(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b及びdは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ を満たす)

で示されるGe-Bi-Te-M系材料を含むものである、情報記録媒体の記録再生装置。

- [30] 前記記録層がさらにSnを含み、下記の式(2):

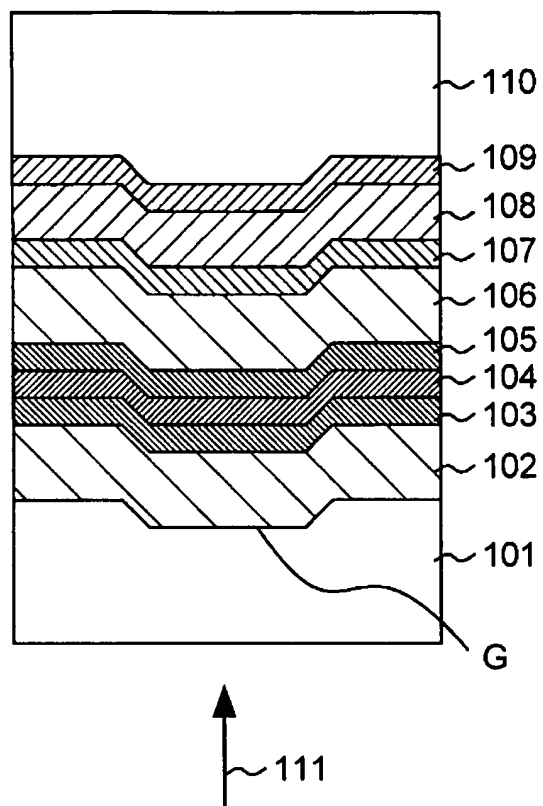


(式中、MはAl、Ga及びInから選択される少なくとも一つの元素を示し、a、b、d及びfは、 $25 \leq a \leq 60$ 、 $0 < b \leq 18$ 、 $35 \leq d \leq 55$ 、 $0 < f \leq 15$ 、 $82 \leq a+b+d < 100$ 、 $82 < a+b+d+f < 100$ を満たす)で示されるGe-Sn-Bi-Te-M系材料を含むものである、請求項29に記載の情報記録媒体の記録再生装置。

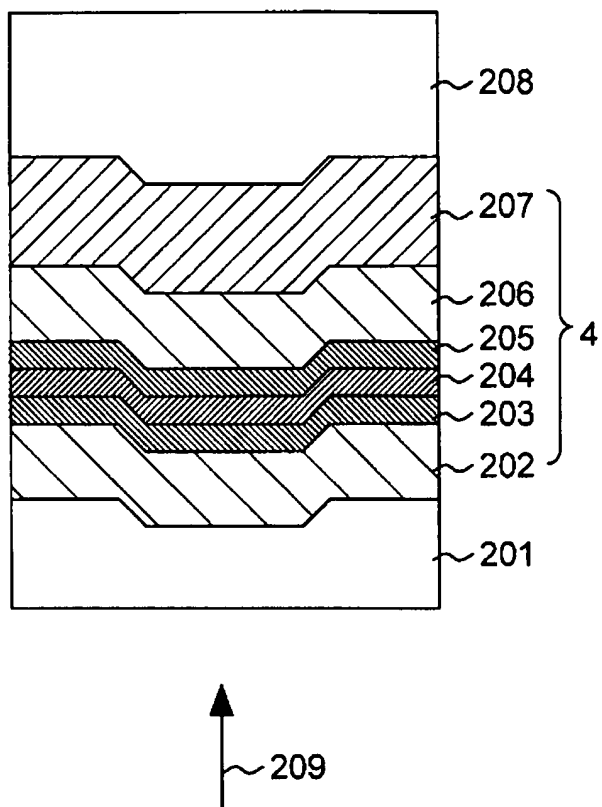
- [31] 前記レーザ光の波長が650～670nmである請求項29に記載の情報記録媒体の記録再生装置。

- [32] 前記レーザ光の波長が395～415nmである請求項29に記載の情報記録媒体の記録再生装置。

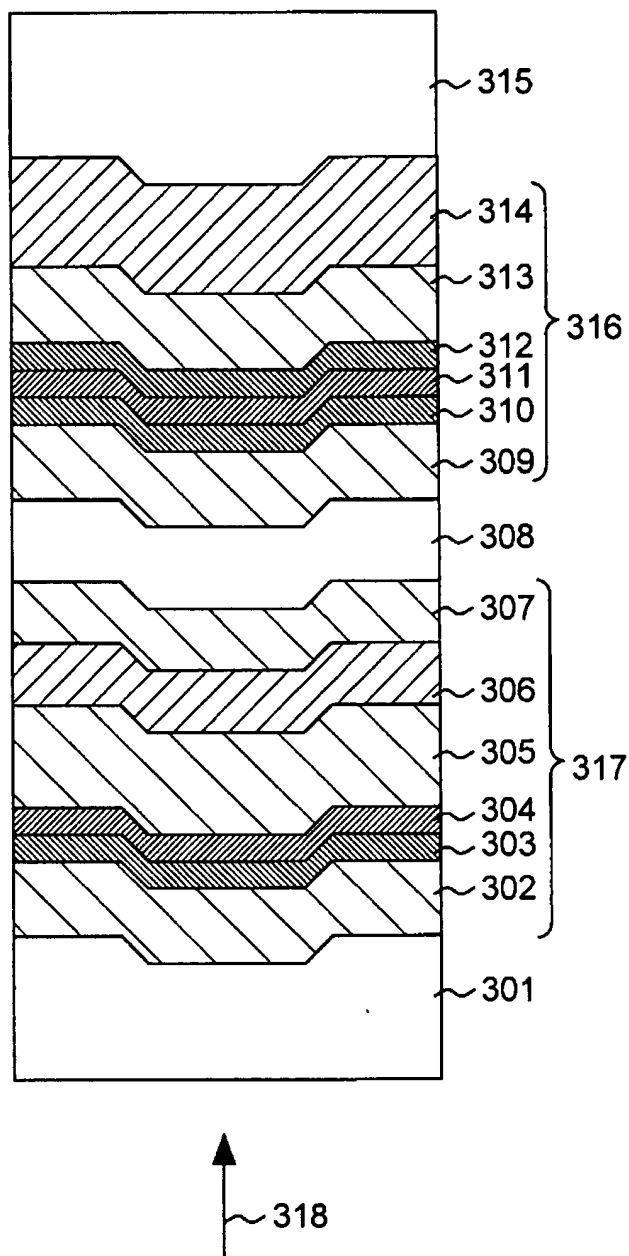
[図1]



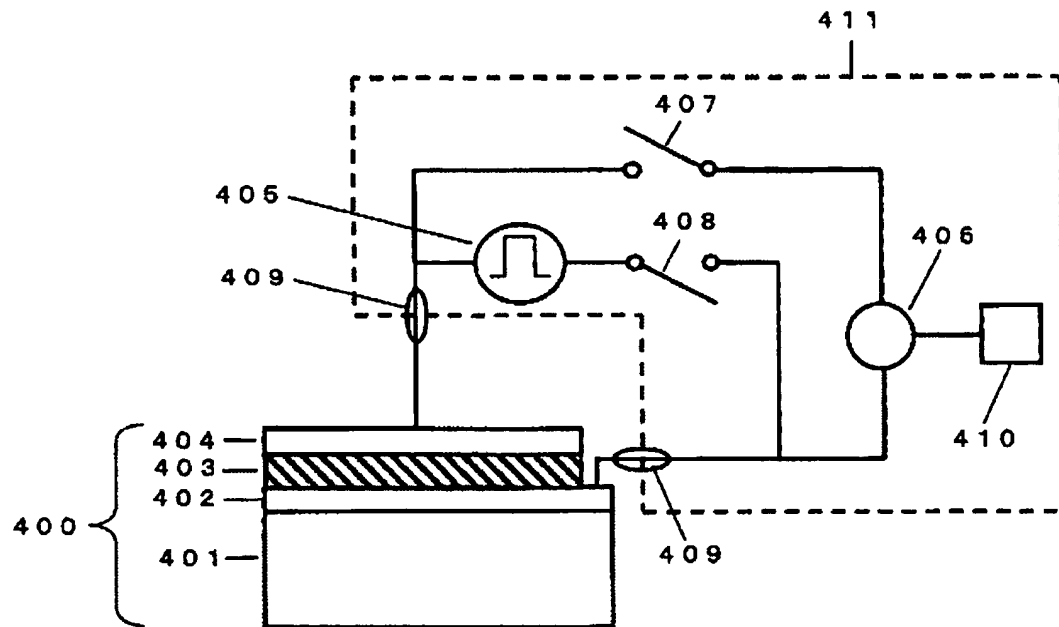
[図2]



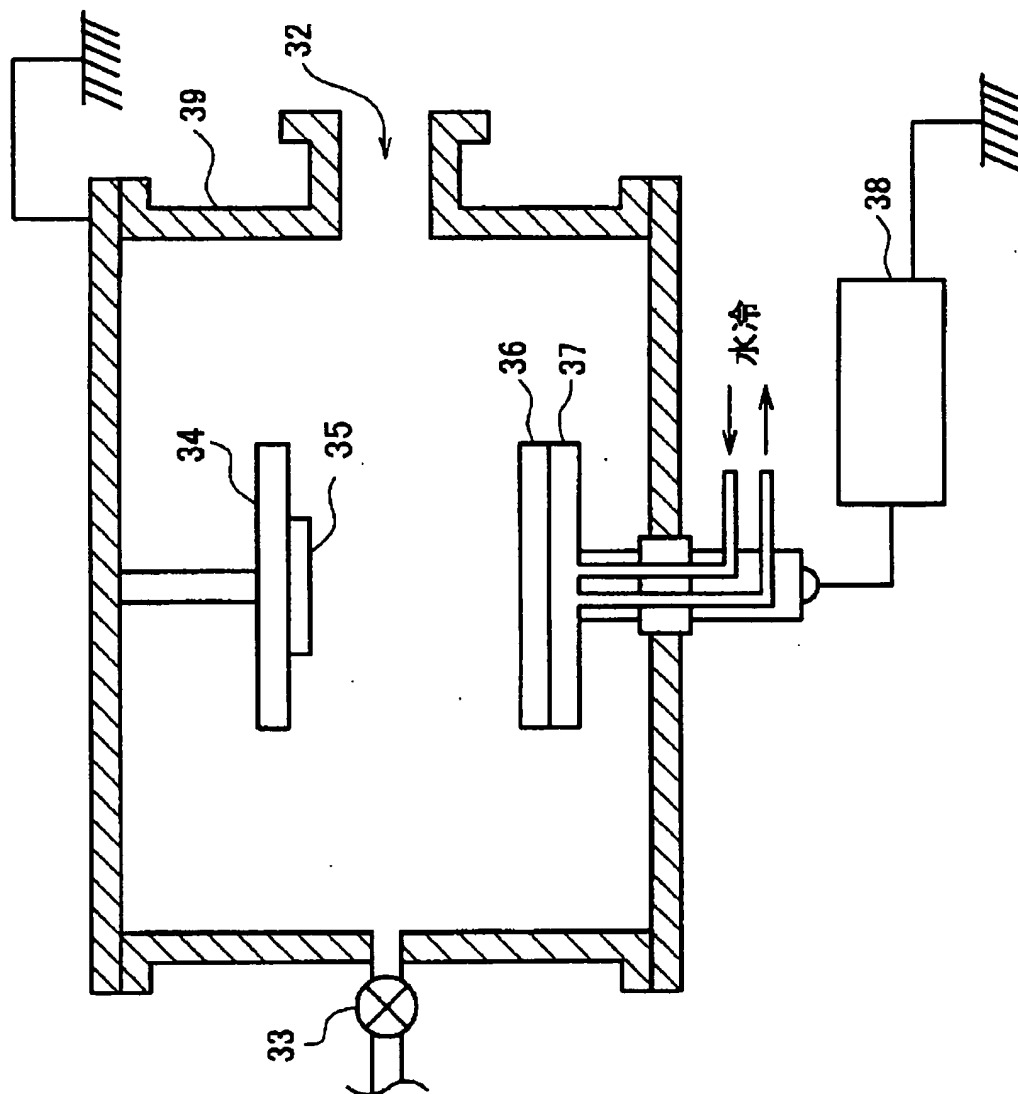
[図3]



[図4]



[図5]





[図6]

